

UNIVERSITÉ
DE
PARIS

FACULTÉ
DE
PHARMACIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES
SYSTÈMES
FORMÉS PAR LE SULFURE DE GALLIUM
AVEC LES SULFURES DE MÉTAUX DIVALENTS

THÈSE

présentée à la Faculté de Pharmacie
de l'Université de Paris pour l'obtention du titre de
DOCTEUR EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

par

ANNE-MARIE BOSTSARRON

pharmacien de la Faculté de Paris

Thèse soutenue le 30 Juin 1962

Membres du Jury

{ L. DOMANGE, Président, Professeur de chimie minérale
J. FLAHAUT, Professeur à titre personnel
P. LARUELLE, Professeur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552010_0026

UNIVERSITÉ
DE
PARIS

FACULTÉ
DE
PHARMACIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES
SYSTÈMES
FORMÉS PAR LE SULFURE DE GALLIUM
AVEC LES SULFURES DE MÉTAUX DIVALENTS

THÈSE

présentée à la Faculté de Pharmacie
de l'Université de Paris pour l'obtention du titre de
DOCTEUR EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

par

ANNE-MARIE BOSTSARRON

pharmacien de la Faculté de Paris

Thèse soutenue le 30 Juin 1962

Membres du Jury

L. DOMANGE, Président, Professeur de chimie minérale
J. FLAHAUT, Professeur à titre personnel
P. LARUELLE, Professeur

UNIVERSITE
DE
PARIS

UNIVERSITE
DE
PARIS

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
SYSTEMES
FORMES PAR LE SULFURE DE CALCIUM
AVEC LES SULFURES DE METAUX DIVALENTS



PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. VALETTE	-- Doyen,
M.-M. JANOT	- Assesseur,
L. RODINEAU	- Secrétaire Général,
L. JEANDEL	- Secrétaire Général-Adjoint,
Mme S. CERTAIN	- Secrétaire,
Mme M.L. ESPINASSE	- Secrétaire,
M. G. FROISSART	- Secrétaire.

DOYEN HONORAIRE

M. René FABRE	- Membre de l'Institut
---------------	------------------------

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. René FABRE	- Membre de l'Institut
DELEPINE	- Membre de l'Institut
LAUNOY	
FLEURY	
MASCRE	
PICON	
BEDEL	

PROFESSEURS

MM. M.-M. JANOT	- Pharmacie Galénique (T)
G. VALETTE	- Pharmacodynamie (T)
R. PARIS	- Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale. (T)
M. GUILLOT	- Physique (T)
J. GAUTIER	- Chimie organique (T)
Mle S. LAMBIN	- Microbiologie (T)
MM. Y. RAOUL	- Physiologie (T)
J. COURTOIS	- Chimie Biologique (T)
L. DOMANGE	- Chimie Minérale (T)
P. CRETE	- Botanique (T)
R. TRUHAUT	- Toxicologie et Hygiène Industrielle (T)
A. MORETTE	- Hydrologie (T)
R. CAVIER	- Parasitologie (T)
A. QUEVAUVILLER	- Hygiène et Education sanitaire
R. MOREAU	- Pharmacie chimique (T)
J. GUY	- Mathématiques appliquées aux Sciences physiques et biologiques (T.P.)
A. GERMAN	- Virologie et sérologie (T.P.)
M. PIETTE	- Biologie sanguine (T.P.)
P. MALLANGEAU	- Chimie Analytique (T)
M. GIRARD	- Chimie appliquée à l'expertise (T)

.../...

MM. G. DILLEMANN	- Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T)
G. DEYSSON	- Biologie végétale et cryptogamie (T.P.)
J. FLAHAUT	- Minéralogie (T.P.)
C. BOUDENE	- Toxicologie
A. LE HIR	- Pharmacie galénique
J. RENAULT	- Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. Y. COHEN	- Sciences naturelles
P. LARUELLE	- Physique
G. LE MOAN	- Toxicologie
P. ROSSIGNOL	- Pharmacodynamie
H. RENAULT	- Pharmacie chimique
PAOLETTI	- Sciences appliquées
A. MANGEOT	- Chimie analytique
P. DELLAVENTU	- Matière Médicale
P. REYNAUD	- Sciences physico-chimiques
J. POISSON	- Sciences naturelles
A. DESVIGNES	- Microbiologie
F. PERCHERON	- Biochimie
J. SAVEL	- Sciences naturelles
J. BORY	- Sciences naturelles

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. P. BINET	- Parasitologie
P. GESTEAU	- Physique biologique
J. GOUNELLE	- Analyse appliquée au contrôle des Médicaments (Section biologie)
J. HARISPE	- Chimie générale et pharmaceutique
J. HENRY	- Chimie (4ème année)
Mme J. HUBERT	- Microbiologie
MM. R. LELUC	- Microbiologie
M. LEMONNIER	- Chimie analytique (2ème et 3ème années)
Mle S. LONGUEVALLE	- Service des examens de chimie
MM. F. PELLERIN	- Chimie analytique (2ème et 3ème années)
R. PERLES (F.F.)	- Chimie biologique
J. PESTIS (F.F.)	- Biologie animale
P. POUILLAIN	- Hématologie
J. RIVET (F.F.)	- Physique
Mme M. ROBERT	- Sérologie
Mles A. ROLLEN	- Biologie Végétale
L. SEGUIN (F.F.)	- Analyse appliquée au contrôle des Médicaments (Section physico-chimique)
Mme M. SEILLER (F.F.)	- Pharmacie galénique industrielle
M. J. YONGER (F.F.)	- Chimie analytique (1ère année)

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

M. A. CAVE	- Chef de travaux de pharmacotechnie galénique
Mle H. MORIN	- Chef de travaux de pharmacodynamie
M. ROBBA	- Chef de travaux de pharmacotechnie chimique

Nous sommes particulièrement heureux de trouver ici l'occasion d'exprimer toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur Domange qui est notre directeur au Laboratoire National de la Santé Publique.

Nous le remercions vivement pour l'aide qu'il a bien voulu nous apporter dans l'élaboration de ce travail ainsi que pour les encouragements et les conseils qu'il nous a prodigués avec la bonté et la bienveillance qu'il manifeste envers tous.

Nous le remercions aussi de nous avoir donné la possibilité de faire ce travail, d'y consacrer tout le temps qui nous était nécessaire.

Nous sommes enfin profondément sensible à l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre thèse.

C'est à un double titre que nous adressons à Monsieur le Professeur Flahaut nos remerciements les plus sincères.

Depuis le début de notre travail, il a encouragé et stimulé nos efforts, il nous a conseillé et guidé sans relâche. Avec le dévouement et le désintéressement que nous lui connaissons tous, avec l'énergie qu'il consacre à la recherche au Laboratoire de Chimie Minérale, il nous a aidée à mettre au point ce travail. Nous en avons été infiniment touchée. Aussi, lui exprimons-nous ici notre profonde reconnaissance et l'assurons de notre respectueux attachement.

Nous le remercions également d'avoir accepté de faire partie du jury de notre thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur Laruelle d'avoir accepté de faire partie du jury de notre thèse et d'avoir consacré une partie de son temps à l'étude de notre travail.

Nous exprimons aussi notre reconnaissance à tous les membres de l'équipe du Laboratoire de Chimie Minérale qui nous ont facilité notre tâche par leur savoir et leur sympathie.

Nous tenons à nommer en particulier Mademoiselle Guittard et Madame Patrie qui nous ont initiée aux techniques propres à la Chimie Minérale en général et plus spécialement à la cristallographie.

A mes Parents

A Jean

A mon Maître et cher Patron

Monsieur le Professeur Flahaut

- INTRODUCTION -

-:-

Depuis quelques années, les phases et les composés non stoechiométriques font l'objet de recherches poursuivies au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris. Les exemples étudiés ayant tous porté jusqu'ici sur des phases à liaisons principalement ioniques, il était nécessaire d'effectuer un travail comparable sur des phases essentiellement covalentes. Dans ce but nous avons établi l'inventaire des phases, stoechiométriques ou non, susceptibles d'être obtenues dans les systèmes formés entre le sulfure de gallium Ga_2S_3 et certains sulfures de formule générale MS . Ainsi se poursuivait l'étude générale des combinaisons des sulfures de formule générale B_2S_3 contenant un élément B de la troisième colonne de la classification périodique, étude fort avancée par ailleurs dans le cas des sulfures Ln_2S_3 des terres rares.

Le sulfure de gallium Ga_2S_3 étant un sulfure covalent à structure tétraédrique, on pouvait s'attendre à rencontrer, dans certains systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{MS}$, non seulement des combinaisons intermédiaires à structure tétraédrique, mais également de grands domaines de solutions solides possédant les types structuraux de la blende et de la wurtzite. Notre travail fut ainsi orienté dès l'abord vers les propriétés structurales des composés covalents, et ceci nous a conduit à faire précéder l'exposé de nos résultats expérimentaux d'une étude générale des structures covalentes tétraédriques (chapitre II). Nous devons souligner que certains des paragraphes de cette étude n'ont pu être rédigés qu'avec l'appui de nos résultats expérimentaux ; par certains côtés, cette étude aurait pu figurer en conclusion de notre travail.

Cependant, en plus de son intérêt structural immédiat, notre travail présentait une utilité plus lointaine, se rapportant aux propriétés électriques de la matière. Des recherches sont actuellement entreprises dans cette direction au Laboratoire de Chimie Minérale. Il était nécessaire, comme nous le verrons plus loin, d'entreprendre l'étude préalable des propriétés cristallographiques des systèmes de sulfures covalents parmi lesquels on peut espérer trouver des semi-conducteurs. C'est pourquoi nous avons particulièrement poussé l'étude des systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ et également $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-MnS}$. Il semble d'ailleurs que ce dernier système, dont nous n'avons pu qu'ébaucher la description en raison de sa grande complexité, puisse présenter un intérêt majeur.

.../...

Nous avons de plus étudié des systèmes à liaisons plus ioniques tels que $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-MgS}$ et $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CaS}$, dans le but de compléter nos connaissances dans le domaine des associations de sulfures à liaisons de natures différentes.

Signalons enfin que parmi les sulfures covalents de la colonne III de la classification périodique, le sulfure de gallium est le seul à présenter une stabilité à l'humidité atmosphérique suffisante pour permettre l'étude de ses propriétés physiques. C'est la raison du choix de ce sulfure dans notre travail.

-:-:-:-:-

- CHAPITRE I -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

-:-

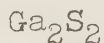
A la suite des travaux de Bruckl et Ortnner (1), on connaît trois sulfures de gallium Ga_2S , GaS et Ga_2S_3 . Le sulfure Ga_2S_3 s'obtient normalement par action du soufre en vapeur sur le gallium métallique à température élevée. On peut également l'obtenir par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde Ga_2O_3 (Klemm et Vogel (2)). Les deux autres composés, Ga_2S et GaS , sont obtenus à partir de Ga_2S_3 par action de réducteurs tels que l'hydrogène ou le gallium, à température élevée.

En 1958, Spandau et Klanberg (3) ont étudié la dissociation thermique de Ga_2S_3 . Ils ont obtenu les composés Ga_2S , Ga_2S_2 (ou GaS) et Ga_4S_5 , ce dernier étant décrit pour la première fois. Ga_2S_3 , chauffé sous vide, se décompose dès son point de fusion (970°C) en donnant un mélange de Ga_2S et Ga_4S_5 . Puis le sulfure Ga_2S se sublime seul, et il reste un résidu non volatil de Ga_4S_5 pur.

Quant au sulfure Ga_2S il se dismute au-dessus de 950°C suivant la relation



Au point de vue cristallographique, on ne connaît que la structure des composés Ga_2S_2 et Ga_2S_3 .



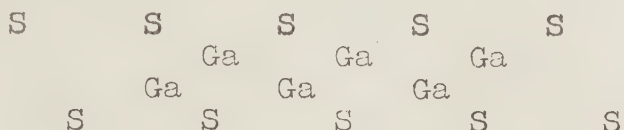
La structure de ce composé a été décrite par Hahn et Frank (4). Le réseau est hexagonal, et les extinctions observées sur le diagramme de poudre (tableau II) correspondent aux éléments de symétrie du groupe D_{6h}^{4h} , $C6/mmc$.

La maille a pour paramètres

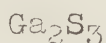
$$a = 3.578 \text{ \AA} \quad - \quad c = 15.47 \text{ \AA}$$

.../...

La grande valeur de c explique la structure feuilletée des cristaux. Les atomes ont une distribution tétraédrique ainsi qu'on l'observe habituellement dans les sulfures covalents. Le caractère le plus original de cette structure est la présence de deux couches contiguës d'atomes de gallium entraînant la disposition suivante des atomes dans l'espace cristallin :



On observe ainsi la liaison directe de deux atomes de gallium, ce qui démontre l'existence de groupements tétravalents $(Ga_2)^{4+}$, analogues à ce que l'on observe avec le mercure dans les sels mercuriels où existent des groupements divalents $(Hg)_2^{2+}$. Ainsi se trouve expliquée l'existence de l'état d'oxydation +2 du gallium, alors que l'on n'a pu caractériser jusqu'ici que des ions +1 et +3.



Trois formes cristallines ont été décrites par Hahn et ses collaborateurs (5-6). Dans une première publication, Hahn et Klingler (5) obtinrent deux variétés cristallines qu'ils désignèrent tout d'abord par les symboles α et β , mais que par la suite, ils nommèrent γ et β , de façon à accorder leur nomenclature avec celle des variétés de sulfure d'aluminium.

γ (ex- α) est obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydroxyde de gallium à température inférieure à 550°C. Le composé est cubique, de type blende, avec $a = 5.171 \text{ \AA}$

β est obtenu par le même procédé mais à température supérieure à 600°C. Il est hexagonal, de type wurtzite, avec

$$a = 3.678 \text{ \AA} \quad c = 6.016 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1.636$$

Dans les structures de ces deux variétés, on observe une distribution désordonnée des atomes métalliques sur les sites du réseau du métal.

Nous étudierons ces structures dans le chapitre suivant.

La variété δ a été décrite par Hahn et Frank (6) six ans après la précédente publication. C'est le sulfure normalement obtenu par action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur le métal ou l'oxyde à température élevée. La structure de ce composé sera étudiée dans le chapitre II. C'est une surstructure de la wurtzite dans laquelle les atomes métalliques ont une distribution ordonnée sur les sites du réseau du métal. Cette distribution régulière des atomes de gallium fait intervenir une période plus grande que celle observée normalement dans le type wurtzite. En conséquence la maille élémentaire est neuf fois plus grande que celle que l'on aurait dans le type de la wurtzite et contient six molécules Ga_2S_3 soit 18 Soufre et 12 Gallium.

Le groupe de recouvrement serait $C_6^2 - P_{61}$ ou $D_6^3 - P_{65}$
Le réseau a pour paramètres :

$$a = 6.370 \text{ KX} \quad c = 18.05 \text{ KX} \quad \frac{c}{a} = 2.833$$

La structure de ce composé est identique à celle du sulfure $\text{Al}_2\text{S}_3 \propto$.

Il faut souligner que cette structure cristalline a été établie par la seule étude des diagrammes de poudre. Récemment Goodyear, Duffin et Steigmann (7) ont constaté la présence de très faibles raies qui avaient échappé à l'observation de Hahn et Frank, et qui ne peuvent pas s'interpréter à partir de la structure précédente.

La structure serait en réalité monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 12.637 \text{ \AA} \quad b = 6.411 \text{ \AA} \quad c = 7.038 \text{ \AA}$$

et l'angle $\beta = 131.07^\circ$

Mais les groupes de recouvrement possibles (C_2^3 , C_{2h}^3 ou C_1^3) obtenues par ces auteurs ne permettent pas une distribution tétraédrique des deux séries d'atomes, et aucune structure n'a été publiée. En conséquence, nous continuerons à utiliser la structure de Hahn et Frank.

.../...

Sulfures doubles de Gallium et d'autres métaux.

1) Avec les métaux alcalins.

Ivanov, Emin et Rabovik (8) ont préparé des composés de formule générale $M GaS_2$ avec $M = Li, Na, K, Rb, Cs$.

Les deux premiers ont été obtenus par action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur un mélange de carbonate alcalin et de Ga_2O_3 à $900^\circ C$.

Les autres ont été préparés par chauffage d'un mélange de carbonate alcalin, d'oxyde de gallium et de soufre à 450° pendant 15 minutes puis à 1100° pendant 2 à 3 minutes. La masse refroidie est lavée à l'eau.

Les caractères physiques de ces composés sont les suivants :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Couleur	brun	jaune sombre	jaune	jaune brun	jaune rouge pléochroïque
Densité	2.98	2.86		3.42	3.56
Point de fusion	$1020 \pm 5^\circ$	$952 \pm 2^\circ$	$965 \pm 2^\circ$	$960 \pm 2^\circ$	$980 \pm 5^\circ$

Ils sont tous biréfringents.

Il y aurait formation d'un anion $[S-Ga \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} Ga-S]^{--}$

La structure cristalline n'est pas connue.

2) Avec le cuivre et l'argent.

Récemment Hahn et ses collaborateurs ont préparé les "chalcogénures" $CuGaS_2$ et $AgGaS_2$ (9). Ces composés sont obtenus à partir du mélange équimoléculaire des sulfures constituants, placé dans un tube de quartz scellé sous vide et chauffé à 900° pendant 12 heures.

Ils ont une structure cristalline quadratique du type chalcopryrite (voir chapitre II), avec les caractères ci-dessous.

	a	c	c/a	d _{th}	d ₄ ²⁵
CuGaS ₂	5.349	10.47	1.958	4.35	4.29
AgGaS ₂	5.743	10.26	1.786	4.72	4.58

En 1959, le sulfure CuGaS₂ a été observé à l'état naturel (10) d'une part en grains inclus dans la germanite et la rênierite, et d'autre part en lamelles dans la blende. Ce serait le seul véritable minéral naturel de gallium.

Les systèmes CuGaS₂-ZnS et AgGaS₂-ZnS ont été étudiés aux points de vue de leurs propriétés cristallographiques et photoluminescentes (11). Il y aurait un composé correspondant à la composition 2 ZnS-CuGaS₂ et des solutions solides très étendues. Par exposition à une lumière ultraviolette, ces produits émettent un rayonnement visible de longueur d'onde variable suivant les proportions des constituants.

3) Avec les métaux du groupe II b : zinc, cadmium, mercure.

Hahn et ses collaborateurs (12) ont obtenu avec ces trois métaux les sulfures de formule générale MGa₂S₄. Leurs structures sont des surstructures du type de la blende, que nous décrirons dans le chapitre II. La maille élémentaire est environ deux fois plus haute que si elle avait le type blende, et la structure est quadratique avec deux molécules par maille.

Les paramètres sont les suivants :

ZnGa ₂ S ₄ :	a = 5.263 Å	c = 10.42 Å	c/a = 1.979
groupe	S ₄ ² - D _{2d} ¹¹ - (figure 1).		
CdGa ₂ S ₄ :	a = 5.566 Å	c = 10.06 Å	c/a = 1.808
groupe	S ₄ ² (figure 2).		
HgGa ₂ S ₄ :	a = 5.496 Å	c = 10.21 Å	c/a = 1.860

.../...

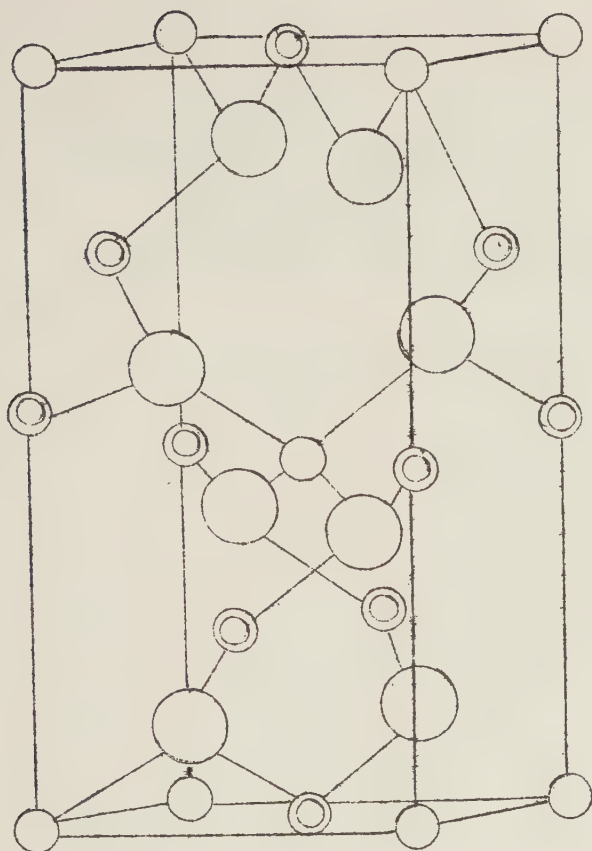


Figure 1.

Structure de ZnGa_2S_4

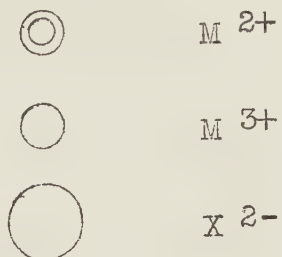
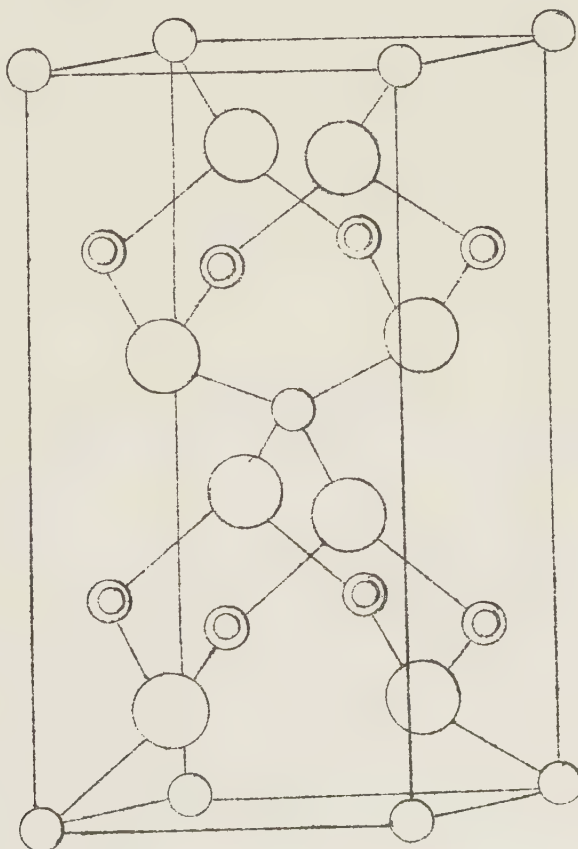
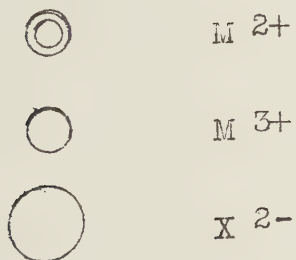


Figure 2.

Structure de CdGa_2S_4



Des composés analogues ont été obtenus avec les sélénures et les tellurures.

La structure de ces composés a été établie en étudiant seulement les intensités des diagrammes de poudre.

-:-:-:-:-

- CHAPITRE II -

GENERALITES SUR LES ELEMENTS ET LES COMPOSES
A STRUCTURE TETRAEDRIQUE

-:-

Nous développerons dans ce chapitre une étude complète de la liaison covalente en envisageant particulièrement les points de vue, étroitement liés, de la structure cristalline et de la structure électronique des liaisons.

Nous ferons souvent appel aux idées développées par Suchet dans son ouvrage intitulé "Chimie - Physique des semi-conducteurs" (13). Nous décrirons tout d'abord les principaux types structuraux des composés covalents, puis les règles qui président à la formation de solutions solides à structure tétraédrique. Nous montrerons finalement pourquoi les composés covalents tétraédriques peuvent être des semi-conducteurs.

Etude structurale des éléments et composés covalents

1) Diamant.-

Cet élément (ainsi que le silicium) possède une structure tétraédrique à symétrie cubique. Les atomes de carbone occupent dans le réseau cristallin deux séries distinctes de positions.

a) un sous-réseau cubique à faces centrées, ayant son origine au point 000 d'une maille cubique élémentaire, correspondant à la présence de quatre atomes dans la maille.

b) un sous-réseau identique cubique à faces centrées ayant son origine en $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ de la précédente maille élémentaire, et correspondant également à quatre atomes par maille. L'enchevêtrement de ces deux sous-réseaux fait qu'un atome de l'un est au centre d'un tétraèdre régulier dont les quatre sommets sont occupés par quatre atomes de l'autre sous-réseau.

.../...

Ainsi se trouvent concrétisées les quatre liaisons tétraédriques classiques de l'atome de carbone.

Envisageons maintenant les liaisons du point de vue électronique.

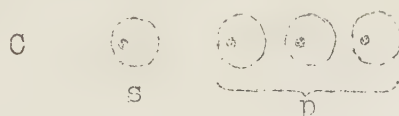
L'atome de carbone neutre possède un doublet dans la sous-couche s et deux électrons célibataires dans les deux premières des trois cases quantiques de la sous-couche p. On peut représenter cette structure électronique de la façon suivante :



Pour pouvoir former quatre liaisons de covalence identiques, les quatre électrons devraient être célibataires et de même nature.

Pauling a montré théoriquement, par un raisonnement mathématique connu sous le nom d'"hybridation des orbitales", qu'il était possible que les fonctions d'onde des deux électrons s et des deux électrons p de l'atome de carbone conduisent à la formation de quatre liaisons équivalentes et tétraédriques.

Nous schématiserons ceci, dans la structure électronique du carbone, en faisant passer l'un des deux électrons s dans la troisième case quantique libre de la sous-couche p.



Nous retrouverons la formation d'une semblable structure électronique intermédiaire dans le cas de nombreux composés, que nous étudierons par la suite, dans les complexes par exemple.

2) Composés tétraédriques de formule générale AX.-

Le sulfure de zinc ZnS possède deux types structuraux fondamentaux : blende et wurtzite.

a) la structure de la blende est identique à celle du diamant, mais les sites de chacun des deux sous-réseaux sont occupés par des atomes de nature différente.

.../...

Par conséquent un atome de soufre est au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par quatre atomes de zinc; de même chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre.

b) dans la structure de ^{la/}wurtzite, l'environnement immédiat de chaque atome est le même que dans la blende. On a donc toujours, autour de chaque atome, un tétraèdre d'atomes de l'autre sorte. Mais, dans ce type, les tétraèdres sont disposés de façon à respecter une symétrie hexagonale.

Ces structures sont très voisines l'une de l'autre et constituent souvent les deux variétés polymorphiques d'une même combinaison. Parmi les sulfures, ce fait s'observe avec CdS, HgS et également avec les formes roses de MnS, bien que la forme verte la plus stable soit cubique du type chlorure de sodium. Le sulfure de béryllium BeS ne possède que la forme wurtzite.

De nombreux autres composés AX cristallisent suivant ces mêmes types. Grimm a pu montrer que dans tous les cas la somme des électrons externes des deux atomes constituant était égale à huit. La nécessité de huit électrons pour deux atomes correspond à la présence des quatre liaisons tétraédriques de covalence autour de chaque atome.

Dans le but d'étendre cette règle à des composés de formule plus compliquée, nous écrivons :

$$\frac{n_e}{n_a} = 4$$

où n_e est le nombre total d'électrons externes s et p
 n_a le nombre total d'atomes (ici deux).

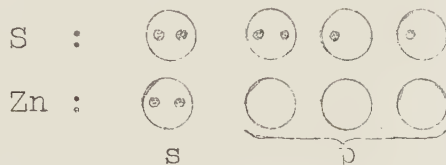
Cette règle traduit le caractère typiquement covalent des composés à structure tétraédrique. Nous l'appliquerons à titre d'exemple aux sulfures métalliques. Le soufre (colonne VI de la classification périodique) a six électrons périphériques. Par conséquent, les atomes métalliques combinés au soufre ne doivent avoir que deux électrons dans leur couche externe : c'est le cas des éléments de la colonne II de la classification périodique.

.../...

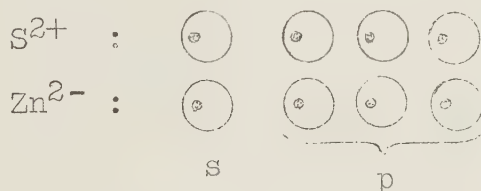
Parmi ceux-ci le béryllium, le zinc, le cadmium et le mercure sont peu électropositifs et peuvent facilement former des liaisons fortement covalentes : ils donneront donc des composés tétraédriques. Le cas du manganèse est plus spécial; c'est un élément de transition dans lequel les deux électrons de la couche 4s sont beaucoup plus mobiles que les cinq électrons de la couche 3d et peuvent participer plus facilement aux liaisons: c'est pourquoi les combinaisons du manganèse se rapprochent souvent de celles des métaux du groupe II.

Etudions de façon plus précise la distribution électronique dans ces composés, en prenant l'exemple du sulfure de zinc.

A l'état isolé, les atomes de soufre et les atomes de zinc ont les structures suivantes :



Pour que chacun de ces atomes puisse former quatre liaisons de covalence tétraédriques, il faut admettre qu'il y a un échange d'électrons entre ces atomes, conduisant à la présence de quatre électrons célibataires sur les sous-couches s et p de chacun d'eux. Par conséquent, le soufre, perdant deux électrons, prendrait une charge 2^+ , S^{2+} et le zinc, captant ces deux électrons, prendrait une charge négative 2^- , Zn^{2-} .



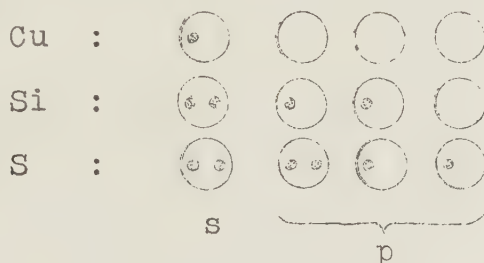
C'est entre ces atomes ainsi chargés que s'effectueraient les liaisons. Mais ces formes ionisées intermédiaires ne peuvent être mises en évidence et sont purement formelles. On peut remarquer qu'elles ont un signe opposé à celui des ions normalement présents dans les composés ioniques : S^{2-} et Zn^{2+} .

.../...

3) Autres composés tétraédriques, à structure non lacunaire.-

Un certain nombre de composés $A_2 B_2 X_3$ (ou $A_2 B_2 C_2 X_3$) dans lesquels A et B représentent les éléments métalliques et X le métalloïde peuvent avoir des structures tétraédriques tout à fait analogues à celle de la blende ou de la wurtzite.

Nous citerons le composé Cu_2SiS_3 , étudié au Laboratoire de Chimie Minérale (14). On observe que, dans ce composé, il y a en moyenne pour chaque atome quatre électrons utilisables dans les liaisons. En effet, la structure électronique de la couche périphérique de ces atomes est, à l'état neutre :

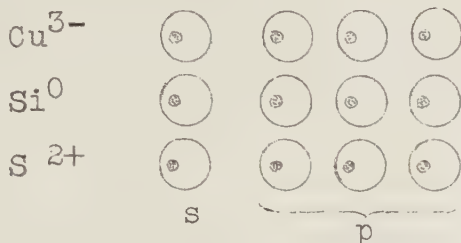


Soit un total de $(2 \times 1) + 4 + (3 \times 6) = 24$ électrons pour les six atomes de la molécule. On constate que la règle du paragraphe précédent est encore valable $\frac{n_e}{n_a} = \frac{24}{6} = 4$.

Ce composé peut donc, d'après les considérations précédentes, posséder une structure tétraédrique. C'est ce que nous a confirmé l'expérience. Le diagramme de rayons X de Cu_2SiS_3 est presque identique à celui de la wurtzite. On y retrouve en effet toutes les raies de celle-ci, plus un certain nombre de raies à très faible intensité qui conduisent à une maille élémentaire trois fois plus grande. Un tel diagramme, qui ne diffère du diagramme d'une substance de formule plus simple que par la présence de raies supplémentaires toujours faibles, établit l'existence d'une surstructure.

Dans une surstructure, les atomes se trouvent sur les mêmes sites que les atomes de la structure de référence. Par exemple, pour le composé Cu_2SiS_3 , les atomes de soufre d'une part, et les atomes métalliques cuivre et silicium, d'autre part, occupent les positions respectives des atomes de soufre et de zinc de la wurtzite. La question se pose de savoir comment les deux sortes d'atomes métalliques, silicium et cuivre, sont disposés dans le réseau du zinc. On observe qu'ils sont régulièrement répartis sur ce réseau. Ceci entraîne une nouvelle période structurale qui conduit à une maille élémentaire hexagonale trois fois plus grande que celle de la wurtzite.

Une structure identique existe lorsque le germanium remplace le silicium : Cu_2GeS_3 . Dans ces composés, si l'on admet comme précédemment que les atomes répartissent leurs électrons entre eux de telle manière que chacun d'eux ait quatre électrons périphériques afin de pouvoir former quatre liaisons tétraédriques, on aboutira aux structures électroniques formelles suivantes :



Une classe très importante de composés obéit à ces règles. Ils ont pour formule générale AB_2S_2 et ont le type cristallin de la chalcopyrite CuFeS_2 . La maille est constituée par deux mailles de blende superposées. Elle est donc quadratique, avec un rapport $\frac{c}{a}$ très voisin de 2. Les deux sortes d'atomes métalliques se répartissent de façon périodique sur les sites des atomes de zinc de la blende. On connaît de nombreux composés de ce type, en particulier, CuGaS_2 , AgGaS_2 (9), ainsi que les sélénures et les tellures correspondants.

4) Composés à structures tétraédriques lacunaires.

Nous arrivons ici au cas de composés tétraédriques qui ne possèdent pas autant d'atomes métalliques que d'atomes métalloïdiques. Nous verrons tout d'abord les sulfures Al_2S_3 et Ga_2S_3 , puis les composés ZnAl_2S_4 , ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 . La plupart de ceux-ci seront rencontrés au cours de ce travail.

Ga_2S_3 . - Le sulfure d'aluminium et celui de gallium possèdent des variétés de même structure et nous n'étudierons ici que les diverses formes de Ga_2S_3 . Nous avons vu à la suite des travaux de Hahn et de ses collaborateurs (5-6), que le sulfure de gallium peut exister sous trois formes différentes mais structuralement très voisines :

β de type wurtzite

γ de type blende

α à surstructure lacunaire de type wurtzite.

.../...

Dans tous les cas les atomes de soufre gardent exactement les positions qu'ils ont dans les formes wurtzite ou blende du sulfure de zinc. Les atomes métalliques occupent les positions des atomes de zinc. Mais ils sont moins nombreux que ceux-ci et ne peuvent occuper que 2 sites sur 3. Deux distributions sont alors possibles :

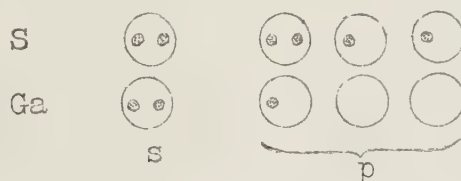
1° - Les atomes de gallium se répartissent au hasard sur les sites du réseau du zinc de ZnS , de façon à n'en occuper en moyenne que deux sur trois. Cette distribution désordonnée du métal est caractéristique des formes β et γ . Les diagrammes de rayons X ont exactement les mêmes raies que ceux de ZnS .

2° - Les atomes de gallium se distribuent régulièrement sur les sites du réseau du zinc de ZnS et créent une surstructure. Sur le diagramme de rayons X, on voit principalement les raies de la wurtzite et plus facilement les raies provenant de la répartition particulière des atomes de gallium.

Dans chaque structure, un site sur trois du réseau du métal de la wurtzite (ou de la blende) reste inoccupé. Pour trois sites de ce réseau, nous aurons donc deux atomes de gallium et une lacune. Mais cette lacune se comporte comme un atome fictif de masse et de numéro atomique nuls, qui échangerait quatre liaisons tétraédriques avec les quatre atomes de soufre voisins, puisqu'il occupe le centre d'un tétraèdre régulier formé par ces derniers.

Si nous envisageons maintenant le point de vue électronique, il est nécessaire d'avoir un nombre suffisant d'électrons pour que les quatre liaisons tétraédriques soient réalisées autour de tous les atomes, y compris l'atome fictif.

Les structures électroniques des atomes isolés sont les suivantes :

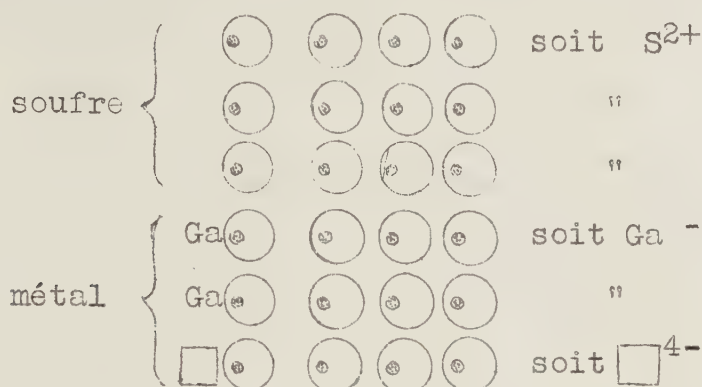


Cela fait pour la molécule Ga_2S_3 un total de 24 électrons s et p. Il est alors possible, si l'on respecte la règle

$\frac{n_e}{n_a} = 4$, d'envisager la formation de couches électroniques externes à quatre électrons autour de chacune des six particules en comptant l'atome fictif avec les cinq atomes de Ga_2S_3 .

.../...

Dans le sulfure de gallium Ga_2S_3 , les atomes prendraient donc les structures électroniques et les charges formelles suivantes :

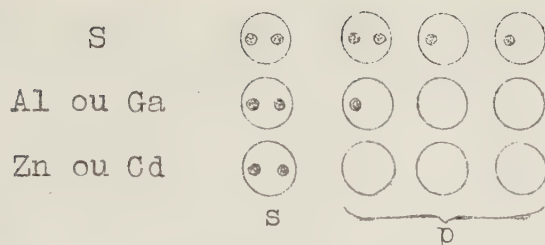


$ZnAl_2S_4$. - Ce composé possède une variété cristalline du type des spinelles, stable à basse température (16) et une variété cristalline stable à haute température, décrite par Hahn (17) comme étant de type wurtzite. Dans cette seconde forme, que nous étudierons seule ici, les atomes occuperaient les sites d'un réseau de type wurtzite. En moyenne, un atome de zinc, deux atomes d'aluminium et une lacune occupent les quatre sites du réseau des atomes de zinc de la wurtzite.

Une étude plus récente effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale (15) a montré que les diagrammes de cette forme présentent toujours, à côté des raies intenses caractéristiques de type wurtzite, des raies extrêmement faibles qui prouvent l'existence d'une surstructure et par conséquent d'une distribution ordonnée des atomes métalliques.

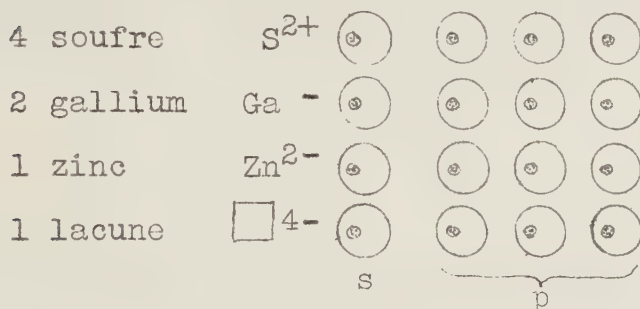
$ZnGa_2S_4$ et $CdGa_2S_4$. - Ces deux composés ont été décrits précédemment (page 7). Leurs structures semblent identiques. Ce sont des surstructures de la blende, dans lesquelles les atomes de soufre conservent, comme toujours, leurs positions tétraédriques. Les atomes métalliques ont une distribution ordonnée sur les 4 sites des atomes de zinc de la blende, à raison de deux atomes de gallium, d'un atome de zinc (ou de cadmium) et d'une lacune. Cette distribution ordonnée entraîne une période deux fois plus grande le long de l'un des axes du cube, et la maille de ces composés devient quadratique. Mais le rapport $\frac{c}{a}$ n'est pas exactement égal à deux, la distribution ordonnée permettant une contraction le long de l'axe c. Au point de vue électronique, les structures des atomes isolés sont les suivantes :

.../...



Cela fait pour une molécule de ZnGa_2S_4 , par exemple, 32 électrons utilisables dans les liaisons covalentes, soit 4 électrons en moyenne pour chacune des 8 particules suivantes : 1 atome de zinc, 2 de gallium, 4 de soufre et 1 atome fictif correspondant à la lacune.

La répartition devient alors :



Ainsi peuvent se comprendre, du point de vue électronique, les structures lacunaires dont la formation s'explique mal si l'on ne considère que le point de vue habituel du remplissage compact de l'espace cristallin.

Solutions solides tétraédriques

Il y a solution solide chaque fois qu'une phase unique présente une composition variable.

Il est possible d'observer des solutions solides entre deux composés définis ayant un élément commun, tels que deux sulfures.

Dans ce cas, les métaux de ces sulfures doivent former des liaisons de même nature avec le métalloïde (par exemple ionique, covalente ou métallique). On peut donc s'attendre à ce que les métaux dont les sulfures ont des structures tétraédriques donnent entre eux des solutions solides puisque dans ce cas les liaisons sont covalentes.

Par contre il est fort peu probable qu'un sulfure à structure tétraédrique forme des solutions solides avec des sulfures à liaisons principalement ioniques tel que CaS , par exemple, qui est du type NaCl . D'après l'étude précédente, consacrée aux sulfures tétraédriques, on peut donc s'attendre à pouvoir obtenir des solutions solides entre Al_2S_3 , Ga_2S_3 , BeS , ZnS , CdS et peut-être MnS . On peut ajouter à cette liste SiS_2 et GeS_2 , qui possèdent des structures tétraédriques particulières dans lesquelles le silicium et le germanium sont au centre d'un tétraèdre de soufre, mais où le soufre n'est pas au centre d'un tétraèdre de silicium ou de germanium.

Enfin les atomes ou les ions doivent avoir des dimensions voisines. Nous en verrons plus loin la raison. Les rayons tétraédriques des atomes des métaux dont les sulfures ont été précédemment cités possèdent les valeurs suivantes, calculées comme il sera indiqué plus loin :

Be : 1,06 Å	Al : 1,222 Å	Ga : 1,214 Å
Zn : 1,306 Å	Mg : 1,383 Å	Cd : 1,490 Å

D'après ces valeurs, on peut s'attendre à observer des solutions solides étendues entre Al_2S_3 et ZnS ou entre Ga_2S_3 et ZnS , puisque les atomes des métaux associés ont des rayons voisins. Mais la formation de solutions solides est beaucoup moins probable entre Ga_2S_3 et CdS ou MgS ou BeS .

Structure des solutions solides.-

Nous nous limiterons à l'étude générale des solutions solides formées entre un sulfure AS et un sulfure B_2S_3 . Ce cas correspond à tous les exemples expérimentaux qui font l'objet de notre travail. En excluant la formation d'une combinaison intermédiaire, deux solutions solides sont à priori possibles. D'une part celle, I, qui est obtenue par addition d'une petite quantité de B_2S_3 au sulfure AS et dans laquelle la solution solide conserve la structure de AS , d'autre part celle, II, qui provient de l'addition de AS à B_2S_3 dans laquelle la solution solide conserve la structure de B_2S_3 .

Puisqu'il y a solution solide, les deux métaux A et B occupent les sites d'un même réseau (celui du métal A dans la solution solide I ou celui du métal B dans la solution solide II). La distribution des deux métaux A et B sur cet unique réseau est nécessairement désordonnée.

En effet, un ordre dans leur répartition ne pourrait exister que pour une composition donnée, ce qui exclurait la possibilité de variation continue de la composition qui caractérise la solution solide.

Imaginons de façon très schématique, la pénétration d'une molécule B_2S_3 dans le réseau cristallin du composé AS. Dans un cristal de AS, il y a autant de sites sur le réseau du métal que sur le réseau du soufre. La présence de la molécule de B_2S_3 , qui contient un atome métallique de moins que d'atomes de soufre, va créer un déséquilibre dans le remplissage des réseaux. Deux dispositions peuvent être envisagées.

1) Les 2 atomes B et 2 atomes S de la molécule B_2S_3 occupent les positions de 2 atomes A et de 2 atomes S du réseau de AS. Il n'y a pas alors de place sur les sites du réseau pour le troisième atome S qui est ainsi en sur-nombre. Il ne peut aller qu'en position intersticielle.

2) Les 2 atomes B et les 3 atomes S de B_2S_3 occupent les positions de 3 molécules AS, soit 3 sites sur le réseau A et 3 sites sur le réseau S. Par conséquent, les atomes de soufre occuperont tous les sites du réseau du soufre. Dans ce cas le réseau métallique ne sera pas complètement rempli, il y aura une lacune par molécule B_2S_3 introduite.

L'étude des densités a montré que, de façon générale, dans la chimie cristalline des sulfures, les atomes de soufre ne sont jamais en position intersticielle. Ceci peut s'expliquer par la dimension de cet atome, trop grande pour lui permettre de s'insinuer dans les espaces laissés entre les atomes d'un réseau régulier sans entraîner une déformation du réseau qui en ferait disparaître la stabilité.

Par contre, la distribution de tous les atomes de soufre sur un unique réseau avec existence d'un réseau lacunaire des atomes métalliques est très généralement observée. Tout se passe comme si le réseau de soufre constituait une charpente solide, qui ne pourrait subir aucune altération. Une fois la charpente établie, de nombreux défauts peuvent se présenter dans le réseau des atomes métalliques, sans inconvénient pour la stabilité de l'édifice cristallin.

Considérons maintenant le cas inverse de la pénétration d'une molécule AS dans le réseau du composé B_2S_3 . Nous pouvons, comme précédemment, envisager deux possibilités.

.../...

1) 2 atomes A, provenant de 2 molécules AS, se placent sur le réseau des atomes B, en occupant les sites de 2 atomes B. Les 2 atomes S correspondant à ces 2 atomes A vont alors, sur le réseau du soufre, se trouver en face de 3 places à occuper : Il en résulterait une lacune sur le réseau du soufre pour 2 molécules AS introduites.

L'expérience prouve que ceci n'est pratiquement jamais réalisé (voir précédemment le rôle de la charpente de soufre).

2) 3 atomes S, provenant de 3 molécules AS, vont occuper sur le réseau du soufre, la place de 3 atomes S correspondant à une molécule B_2S_3 . Mais ici les 3 atomes A ne vont avoir à leur disposition que 2 sites sur le réseau B, par conséquent 1 atome A doit passer en position intersticielle. Pour la même raison que pour le soufre, ceci ne s'observe que très rarement par suite de la trop grande dimension de ces atomes. Aussi semble-t-il impossible ou exceptionnel d'envisager des solutions solides de composés AS dans un composé B_2S_3 .

Au cours de notre travail, nous observons des solutions solides de Ga_2S_3 dans ZnS, dans lesquelles les réseaux métalliques seront lacunaires, conformément aux conclusions précédentes. Nous décrirons également plusieurs solutions solides de sulfures AS dans Ga_2S_3 ; mais la contradiction avec ce qui vient d'être dit dans le paragraphe précédent n'est qu'apparente : ces solutions solides ne se font jamais sous la forme cristalline stable $Ga_2S_3 \alpha$ où les réseaux du soufre et du gallium sont régulièrement remplis. Nous verrons que ces solutions solides auront toujours le type cristallin γ ou β de Ga_2S_3 blende ou wurtzite, dans lesquels les atomes de gallium occupent de façon désordonnée 2 sur 3 des sites du réseau métallique. Il y aura alors des sites disponibles pour recevoir les atomes métalliques provenant des molécules AS, et ceux-ci n'auront pas à passer en position intersticielle.

Nous voyons ici l'un des résultats fondamentaux de notre travail, qui a été d'établir que les solutions solides des sulfures AS dans les sulfures Ga_2S_3 ne sont possibles qu'à partir des formes désordonnées et lacunaires du sulfure Ga_2S_3 .

Cette observation vient compléter certains résultats obtenus au Laboratoire de Chimie Minérale:

On observe que les sulfures de terres rares Ln_2S_3 ne peuvent donner des solutions solides par addition de sulfure MS que sous leur forme cristalline γ , dans laquelle les cations Ln^{3+} n'occupent que partiellement les sites d'un réseau métallique (structure type Th_3P_4). Dans ce cas,

.../...

l'introduction des molécules MS peut aller jusqu'au remplissage complet du réseau, correspondant à la formule MIn_2S_4 .

Par ailleurs, le sulfure d'indium In_2S_3 possède une structure lacunaire appartenant au type des spinelles. Il peut également donner des solutions solides par introduction de molécules MS dans son réseau ; comme précédemment ces solutions solides peuvent aller jusqu'à la composition équimoléculaire MIn_2S_4 .

Nous pourrions donc conclure de toutes ces observations que la formation de solutions solides par addition d'un sulfure AS à un sulfure B_2S_3 ne peut se faire que si la structure B_2S_3 possède un réseau métallique lacunaire.

Propriétés électriques des composés covalents tétraédriques

On sait que des propriétés semi-conductrices très remarquables ont été mises en évidence dans le silicium, élément covalent ayant le type cristallin du diamant. Elles s'expliquent par l'introduction, dans le réseau du silicium, d'une très faible proportion d'atomes étrangers appartenant soit à des éléments de la colonne V, soit à des éléments de la colonne III. Ces atomes prennent dans le réseau la place des atomes de silicium en créant respectivement un excès d'électrons (semi-conducteurs du type N) ou un défaut d'électrons (semi-conducteurs du type P).

En généralisant cette observation on peut espérer rencontrer d'autres semi-conducteurs parmi les éléments ou les composés possédant des structures covalentes analogues à celles du diamant. C'est pourquoi la recherche des semi-conducteurs commence nécessairement par un inventaire des composés ayant une structure cristalline du type blende, laquelle, nous venons de le voir, dérive immédiatement de la structure du diamant. On y joindra évidemment les dérivés du type wurtzite et toutes les ^{sur}structures de l'un ou de l'autre de ces deux types fondamentaux. On se rend compte pourquoi l'étude des propriétés électriques de la matière doit le plus souvent être précédée par celle de la structure cristalline.

Si l'on se place maintenant au point de vue de la structure électronique, on pourra s'attendre à rencontrer des propriétés semi-conductrices parmi les corps qui possèdent en moyenne quatre électrons "utilisables" par atome, (en y comprenant les lacunes), et qui de ce fait auront tendance à avoir une structure tétraédrique.

Mooser et Pearson (18) ont été les premiers à donner une relation de ce genre. Mais leur règle présente une forme un peu plus compliquée, de façon à lui donner une généralité plus grande, en y incluant des composés ayant des liaisons directes entre atomes de même nature (cas qui ne s'observera pas dans nos travaux.) Ils écrivent :

$$\frac{n_e}{n'_a} + b = 8$$

n_e = nombre d'électrons s et p présents au total dans les atomes métalliques et métalloïdiques du composé,

n'_a = nombre d'atomes électronégatifs présents dans le composé,

b = nombre de liaisons directes entre un atome électronégatif et ses voisins immédiats.

Par exemple, pour ZnGa_2S_4

$$n_e = 2(\text{Zn}) + 2 \times 3 (\text{Ga}) + 4 \times 6 (\text{S})$$

$$n'_a = 4(\text{S}) \qquad b = 0$$

$$\text{on a bien } \frac{n_e}{n'_a} = \frac{32}{4} = 8$$

Quelques exceptions à cette règle ont été expliquées par Suchet (13) qui a montré que le nombre 8 du second membre n'était valable que pour les structures tétraédriques : c'est le seul cas qui nous intéresse ici.

- CHAPITRE III -

PREPARATION ET ANALYSE DES MATIERES PREMIERES

-:-

Sulfure de gallium Ga_2S_3 .

Ce composé a été préparé par union directe des éléments, en tube de silice scellé sous-vide. La réaction est extrêmement lente : le gallium fond en effet dès 30°C , en formant de gros globules. Ceux-ci se recouvrent d'une pellicule de sulfure qui gêne la poursuite de la réaction. Au bout d'une semaine à 800°C , il reste toujours du métal inattaqué. Il est nécessaire d'ouvrir le tube, de pulvériser la masse pour disperser le métal dans le sulfure formé et de recommencer le chauffage, en tube scellé dans les mêmes conditions. Souvent la préparation n'est complète qu'au bout de trois semaines. La température de 800°C ne peut être dépassée sans risque d'explosion (provoquée par la tension de vapeur de soufre libre, à cette température).

Le sulfure ainsi obtenu est jaune-verdâtre. L'analyse donne les résultats suivants :

	obtenu	théorie
Soufre	40,79 %	40,80 %
Gallium	59,02 %	59,20 %

Le diagramme de rayons X est du type α (tableau I). Nous avons calculé les paramètres suivants (moyenne de plusieurs mesures faites sur des échantillons différents) :

$$\begin{aligned} a &= 6,406 \pm 0,006 \text{ K}\text{\AA} & c &= 18,13 \pm 0,04 \text{ K}\text{\AA} & \frac{c}{a} &= 2,83 \\ \text{soit } a &= 6,419 \text{ \AA} & c &= 18,17 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La valeur du paramètre a ainsi mesurée est supérieure à celle publiée par Hahn et Frank (6).

La valeur de c est exactement la même.

.../...

Tableau I

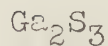


Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
m	22,2	5,3092	101
m	24,9	4,7379	102
f	33,9	3,4931	104
-F	37,0	3,2055	110
F	39,5	3,0067	006-112
F	42,1	2,8253	113
f	43,5	2,7368	201
f	45,0	2,6480	202-106
m	51,0	2,3462	204
F	54,7	2,1936	116
f	59,0	2,0409	009
ff	63,7	1,8983	214
ff	64,3	1,8815	109-207
F	65,5	1,8492	300
f	66,7	1,8180	302
F	71,8	1,6976	119
f	76,5	1,6013	220
m	77,9	1,5750	222
f	79,6	1,5443	223
f	80,4	1,5304	218
f	85,3	1,4510	219
f	87,9	1,4142	226
m	100,5	1,2574	406
m	101,6	1,2457	229
m	105,1	1,2107	410
m	107,8	1,1854	413
m	114,9	1,1253	416
m	122,7	1,0684	330
f	150,1	0,92411	600

Tableau II



Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
mF	15,2	7,7395	002
mF	30,5	3,8765	004
mF	38,3	3,0989	100
mF	39,1	3,0368	101
m	44,8	2,6594	103
m	46,3	2,5759	006
mf	49,4	2,4194	104
m	54,9	2,1860	105
ff	65,8	1,8412	107
mF	67,6	1,7954	110
ff	69,9	1,7402	009
ff	72,0	1,6932	113
m	75,4	1,6227	114
ff	79,6	1,5443	200
ff	84,1	1,4695	116

Le tableau I correspond au dépouillement d'un diagramme de Debye-Scherrer.

La densité calculée avec 6 molécules de Ga_2S_3 par maille est : $d_{\text{th}} = 3,62 \text{ g /ml}$

Nous avons mesuré $d_4^0 = 3,46$.

Sulfure de zinc ZnS .

Ce sulfure est préparé par précipitation, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution chaude de sulfate de zinc additionnée d'acide acétique. Le produit filtré et séché sous vide est ensuite chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré sec vers 400°C , de façon à priver le produit de toute trace d'humidité.

A l'analyse, nous trouvons une teneur en soufre de $32,71 \%$, pour une valeur théorique de $32,91 \%$.

Le diagramme est de type blende (Tableau III) avec :

$$\begin{aligned} a &= 5,405 \pm 0,004 \text{ KX} \\ \text{ou} \\ a &= 5,416 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour obtenir la forme wurtzite, il est nécessaire de le chauffer au-delà du point de transformation énantiotrope, situé vers 1020°C . Nous opérons en tube de quartz scellé sous-vide, vers 1100°C environ, pendant deux heures.

Le diagramme de rayons X (Tableau IV) admet pour paramètres : (Ces valeurs sont données à 1 pour mille près.)

$$\begin{aligned} \text{ou} \quad a &= 3,821 \text{ KX} & c &= 6,247 \text{ KX} & \frac{c}{a} &= 1,635 \\ a &= 3,829 \text{ \AA} & c &= 6,260 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La valeur du rapport $\frac{c}{a}$ correspond presque exactement à la valeur obtenue lorsque les tétraèdres sont réguliers,

$$\text{soit } \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633.$$

.../...

Tableau III

ZnS blende

Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
FF	38,1	3,1148	111
m	44,0	2,7065	200
FF	63,1	1,9153	220
F	75,0	1,6307	311
m	78,7	1,5604	222
m	92,5	1,3507	400
m	102,3	1,2386	331
f	105,4	1,2079	420
F	117,8	1,1031	422
m	142,8	0,95562	440
F	152,7	0,91379	531
F	170,9	0,85379	620
F	183,7	0,82337	533

Tableau IV

ZnS wurtzite

Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
F	35,8	3,3109	100
F	37,8	3,1389	002
F	40,6	2,9272	101
m	52,6	2,2775	102
m	63,1	1,9153	110
m	68,8	1,7651	103
f	73,7	1,6371	200
m	75,0	1,6307	112
f	76,5	1,6013	201
f	84,3	1,4665	202
m	96,9	1,2973	203
f	101,1	1,2509	210
f	103,5	1,2264	211
f	109,5	1,1702	105
f	110,5	1,1615	212
f	117,8	1,1031	300
m	122,1	1,0720	213
f	134,4	0,9976	205
f	142,9	0,95521	220
mf	152,7	0,91379	222
f	155,7	0,90262	304
f	160,9	0,88460	312-215

Sulfure de cadmium CdS.

On le prépare dans les mêmes conditions, à partir d'une solution de sulfate de cadmium. Le produit obtenu est de couleur jaune vif. L'analyse donne une teneur en soufre de :

22,33% (en théorie 22,20%).

Le diagramme de rayons X du sulfure ainsi obtenu est du type wurtzite. La maille hexagonale a pour paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 4,131 \text{ KX} & c = 6,709 \text{ KX} & \frac{c}{a} = 1,624 \\ \text{ou} & & \\ a = 4,139 \text{ \AA} & c = 6,723 \text{ \AA} & \end{array}$$

Ceci correspond à une distance Cd-S égale à 2,530 $\text{\AA}$, calculée, ainsi qu'il sera indiqué plus loin, à l'aide de la relation :

$$d = \frac{a^2}{3c} + \frac{c}{4}$$

Les tétraèdres ne sont pas réguliers, car le rayon du cadmium est trop grand pour que cet atome puisse s'insérer sans le déformer au centre d'un tétraèdre régulier de soufre.

Sulfure de magnésium MgS.

Ce sulfure est obtenu en traitant du carbonate de magnésium par un courant d'hydrogène sulfuré vers 900°C, généralement en deux temps séparés par une pulvérisation.

Le pourcentage en soufre de ce sulfure est :

à l'analyse, de 56,97%.
pour une valeur théorique de ... 56,87%.

Le diagramme de rayons X révèle une structure cubique du type chlorure de sodium, avec

$$\begin{array}{l} a = 5,189 \text{ KX} \pm 0,004 \\ \text{ou} \\ a = 5,199 \text{ \AA} \end{array}$$

.../...

Sulfure de manganèse MnS.

Nous n'utilisons que la variété verte, qui est la forme stable à température élevée. Ce sulfure est obtenu par action d'un courant d'hydrogène sulfuré sec sur l'oxyde salin Mn_3O_4 , vers $1000^{\circ}C$, puis terminant à $1200^{\circ}C$.

C'est une poudre de couleur vert foncé.

Ce composé est cubique du type NaCl, avec un paramètre variant légèrement selon la température à laquelle il a été porté avant d'être trempé. En opérant à $1200^{\circ}C$, nous avons trouvé

$$a = 5,219 \pm 0,003 \text{ KX}$$
$$\text{soit } a = 5,230 \text{ \AA}$$

Sulfure de calcium CaS.

Ce sulfure est préparé par action d'un courant d'hydrogène sulfuré sec sur du carbonate de calcium. On chauffe 6 heures à $800^{\circ}C$ puis 2 heures à $1200^{\circ}C$ de façon à éliminer les dernières traces d'oxygène.

Ce composé est cubique du type NaCl, avec le paramètre :

$$a = 5,686 \text{ KX}$$
$$\text{soit } a = 5,697 \text{ \AA}$$

Le pourcentage en soufre de ce sulfure est :

à l'analyse, de 44,19 %
pour une valeur théorique de ... 44,44 %

.../...

Technique d'analyse de Ga_2S_3 .

Le principe de la méthode utilisée est le suivant :

Oxydation par le brome du sulfure de gallium insoluble en sulfate de gallium soluble. Séparation de l'ion sulfate à l'état de sulfate de baryum et de l'ion gallium à l'état d'hydroxyde.

A l'aide d'ammoniaque, la solution est amenée à un pH compris entre 4 et 5. L'hydroxyde de gallium blanc précipite. Cet hydroxyde est soluble dans un excès d'ammoniaque qu'il faut éliminer; aussi, après avoir filtré; nous concentrons le filtrat au bain-marie. L'excès d'ammoniaque s'évapore, l'hydroxyde resté en solution précipite. Nous filtrons. Nous calcinons le filtre et le précipité total obtenu. Nous pesons le résidu de Ga_2O_3 .

Remarque.- Le précipité, très fin, adhère fortement aux parois du récipient et il est nécessaire d'opérer avec grand soin pour le recueillir complètement.

La liqueur restante renferme le soufre à l'état de sulfate. En milieu chlorhydrique, nous ajoutons une solution de chlorure de baryum à 10 %, en léger excès. Le précipité de sulfate de baryum blanc se forme. Nous le laissons déposer une heure au bain-marie. Nous filtrons, séchons à l'étuve à 100°, et calcinons le filtre et le précipité. Nous pesons le résidu.

Technique d'analyse de ZnGa_2S_4 et de CdGa_2S_4 .

Ce procédé est plus valable pour toutes les compositions des systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$ et $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CdS}$.

Dosage du soufre.- Nous attaquons le composé par de l'acide chlorhydrique concentré. L'hydrogène sulfuré dégagé est entraîné par un courant d'hydrogène dans des barboteurs successifs contenant de l'eau oxygénée ammoniacale où il se transforme en sulfate d'ammonium (19). On pèse finalement le soufre sous forme de sulfate de baryum selon la méthode classique déjà décrite plus haut.

Dans la solution d'attaque chlorydrique se trouve le gallium et le second cation, zinc ou cadmium à l'état de chlorure.

Dosage de l'ion gallium.-

Précipitation à l'état d'hydroxyde et calcination à l'état d'oxyde Ga_2O_3 .

Dosage de l'ion zinc.-

Précipitation par l'hydrogène/^{sulfuré/} en présence de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque et calcination à l'état de ZnO .

Dosage de l'ion cadmium.-

Précipitation par l'hydrogène sulfuré en milieu acide dilué et calcination à l'état de CdO .

- CHAPITRE IV -

PREPARATION ET ETUDE DES ECHANTILLONS

-:-

Préparation des échantillons.

Le sulfure de gallium Ga_2S_3 se dissocie par chauffage à température élevée. De même certains autres sulfures, tels que ZnS et CdS qui sont très volatils. Les préparations ne peuvent donc se faire qu'en tubes scellés. Les températures de réaction étant dans tous les cas supérieures à 600°C , il est nécessaire d'employer des tubes de silice. Au-dessus de 1100°C , les sulfures n'attaquent pas les parois. Pour les températures supérieures à 1100°C (et en fait, chaque fois que nous travaillons au-dessus de 1000°C) nous plaçons les sulfures à réagir dans des petits creusets de graphite qui entrent exactement à l'intérieur des tubes de silice. Dans ces conditions on peut généralement opérer jusque vers 1350°C , excepté pour le sulfure de zinc qui présente alors une très forte tension de vapeur et dont la vapeur attaque les parois de silice. Dans ce dernier cas il n'est guère possible d'obtenir des produits purs au-delà de 1200°C .

Les ampoules de silice ont 5 mm de diamètre intérieur et une longueur de 4 cm environ.

Les dimensions des creusets de graphite sont les suivantes : longueur : 25 mm, diamètre intérieur : 3,5 mm, diamètre extérieur : 4,5 mm.

Les sulfures soigneusement pesés, sont toujours additionnés d'un petit excès de soufre, afin d'éviter une légère réduction, observée surtout lorsqu'on utilise les creusets de graphite. Cette réduction conduit à la formation du sulfure GaS que nous avons identifié par son diagramme de rayons X (tableau II).

Nous n'avons pas expliqué le mécanisme de cette réduction.

.../...

Le mélange des sulfures et de soufre est comprimé à 300 kg/cm². Les réactions, qui se produisent presque exclusivement dans l'état solide, sont favorisées par cette compression. Les pastilles ainsi obtenues sont introduites dans le tube de silice ou le creuset de graphite que l'on scelle sous vide suivant la technique habituelle.

Le chauffage est effectué à température constante, dans des fours à résistance de kanthal jusque vers 1350°C. Le chauffage est toujours arrêté brusquement par trempe dans l'eau, pour avoir à basse température, les formes cristallines stables à haute température.

La durée de chauffage dépend de la température :
1350°C : 1 heure - 1200°C : 2 à 3 heures - 1000°C : 24 heures
800°C : une semaine et parfois plus.

La durée du chauffage présente une grande importance. Un chauffage trop bref (surtout aux plus basses températures) conduit à des produits qui n'ont pas encore atteint leur équilibre thermodynamique. Nous en verrons des exemples plus loin. Par chauffage prolongé à température peu élevée, les produits sont mieux cristallisés et donnent des clichés à raies plus fines et plus nombreuses.

Etude des produits.

Lorsque les conditions de préparation ont été bien déterminées et que l'on a la certitude d'obtenir régulièrement des produits possédant la composition attendue, les analyses chimiques ne se révèlent plus indispensables dans la suite des recherches. De plus, la construction des diagrammes exigeant un nombre élevé de préparations, l'analyse de tous les échantillons préparés constituerait un travail considérable. Enfin le gallium est un métal très coûteux (100 nouveaux francs le gramme) et il n'a été possible de préparer que la quantité de produit strictement nécessaire aux examens radiocristallographiques (soit environ 0,030 g).

.../...

Voici à titre indicatif le nombre de préparations effectuées (sans compter celles qui ont dû être recommencées pour vérification ou pour diverses autres raisons).

Ga_2S_3 - ZnS	:	55 préparations
Ga_2S_3 - CdS	:	18 préparations
Ga_2S_3 - MgS	:	15 préparations
Ga_2S_3 - MnS	:	19 préparations
Ga_2S_3 - CaS	:	4 préparations

Ces préparations sont figurées par des points dans les diagrammes température - composition des tableaux VI, X, XI et XII.

Les produits obtenus passent ensuite à la chambre de diffraction de rayons X. Dans tous les cas les clichés sont étalonnés à l'aide du diagramme de diffraction du cuivre. Lorsque les phases sont d'un type cristallographique simple (blende ou wurtzite) il est possible d'utiliser les raies extrêmes du diagramme pour évaluer les paramètres, ce qui permet d'obtenir une excellente précision, (erreur inférieure à 1 pour mille). Dans ce cas, les films sont placés dans les chambres de Debye et Scherrer en position inversée (montage de Bradley-Jay). Le rayonnement utilisé est celui de l'anti-cathode de cuivre, débarrassé de la raie K_{β} par un écran de nickel.

Les analyses et les mesures des densités ont été effectuées sur les seuls produits définis : ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 . Les techniques expérimentales ont été précédemment décrites dans plusieurs thèses auxquelles on pourra se reporter :

mesure des densités : Mme Patrie (20)

diagramme de rayons X : Melle Guittard (21)

.../...

Calcul des distances atomiques caractéristiques dans

les structures tétraédriques

Nous nous proposons de rassembler dans ce paragraphe quelques formules que nous utiliserons à plusieurs reprises dans l'étude des solutions solides. Elles permettent le calcul des distances interatomiques connaissant les paramètres cristallins.

Blende.-

Chaque sorte d'atomes se trouve sur les sites d'un réseau à faces centrées. Soit a l'arête du cube. Deux atomes de même sorte sont séparés par une longueur égale à la demi diagonale d'une face, soit $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Cette longueur constitue l'arête du tétraèdre régulier, au centre de gravité duquel se trouve un atome de l'autre sorte. La distance du centre du tétraèdre à chacun des quatre sommets

$$\text{vaut} \quad \boxed{r = \frac{a\sqrt{3}}{4}} \quad (\text{soit } r = 0,433 \text{ } a)$$

Cette distance est fondamentale pour nous : elle représente la distance R - X entre les centres de deux atomes d'espèces différentes, et permet de calculer les rayons atomiques.

Wurtzite.-

Dans la structure de la wurtzite, l'axe ternaire passe par le sommet d'un tétraèdre et par le centre de gravité, il est donc perpendiculaire à la base. Les quatre atomes situés aux quatre sommets du tétraèdre ne sont pas toujours équivalents : l'atome situé au sommet peut être plus ou moins éloigné du plan de base et le tétraèdre plus ou moins allongé suivant l'axe ternaire. Par contre, les trois atomes du plan de base sont toujours équivalents (à cause de l'axe ternaire). Soient a et c les paramètres du réseau hexagonal. La distance du plan de base à l'atome situé au sommet du tétraèdre (ou hauteur du tétraèdre) est égale à $\frac{c}{2}$.

.../...

La distance qui sépare 2 atomes consécutifs du plan de base définit le côté de la maille hexagonale : c'est a.

Lorsque $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ (soit 1,633) le tétraèdre est régulier.

C'est le cas de la wurtzite ZnS. (Ce paramètre u, qui fixe la position de l'atome de l'autre espèce doit alors avoir la valeur 0,375 pour que cet atome se trouve au centre de gravité du tétraèdre). La distance du centre du tétraèdre à chacun de ses sommets (ou distance R - X des centres de deux atomes d'espèces différentes) est égale à :

$$r = a \sqrt{\frac{3}{8}} \quad \text{ou} \quad \frac{3}{8} c$$

soit $r = 0,6124a$ ou $0,375 c$

Lorsque le rapport $\frac{c}{a}$ est différent de la valeur précédente (c'est le cas de CdS par exemple), le tétraèdre n'est plus régulier. En admettant que l'atome de la seconde espèce continue à se trouver au centre de gravité du tétraèdre d'atomes de la première espèce ($u = 0,375$), la distance précédente vaut :

$$r = \frac{a^2}{3c} + \frac{c}{4}$$

Rayons covalents tétraédriques

Dans le cas des composés ioniques, on peut considérer, en première approximation, que la matière est constituée d'empilements d'ions sphériques. Les ions d'un même élément sont supposés avoir une taille constante dans toutes les combinaisons ioniques de même coordinence. D'où la possibilité de calculer un "rayon ionique" en admettant que les ions de signe contraire sont en contact les uns avec les autres dans un réseau cristallin, (autrement dit que la somme des deux rayons est égale à la distance interionique).

Ainsi le rayon de l'ion soufre est de 1,82 KX

celui de l'ion Zn^{2+} est de 0,83 KX

celui de l'ion Ga^{3+} est de 0,65 KX

.../...

Dans le cas des composés covalents, il peut sembler plus arbitraire de vouloir définir un "rayon covalent", puisque les particules ne sont plus sphériques. En réalité, le mot "rayon" a un sens plus restreint : il désigne l'encombrement de la particule dans la direction de la liaison. Donc, ici encore, la somme des "rayons" covalents est égale à la distance interatomique, et l'on peut calculer les rayons covalents.

L'expérience prouve que les rayons covalents varient avec le nombre de liaisons réunissant les atomes associés (ce fait est d'ailleurs observé avec les liaisons ioniques : le rayon ionique dépend de la coordinence).

Etant donné les structures étudiées ici, nous n'aurons à considérer que des rayons tétraédriques. Pauling en a publié une table dont voici un extrait se rapportant à des éléments des groupes IIb, IIIb, IVb et VIb de la classification périodique :

Groupes	II	III	IV	VI
	Mg 1,45	Al 1,25	Si 1,17	O 0,63
	Zn 1,31	Ga 1,26	Ge 1,22	S 1,05
	Cd 1,48	In 1,42	Sn 1,40	Se 1,14
	et Mn 1,38			

Remarques.

1) Nous utiliserons dans nos calculs la distance gallium-soufre r_{Ga} observée dans le sulfure Ga_2S_3 de type blende. Nous n'avons pu obtenir qu'une seule fois cette forme, sans pouvoir la reproduire. La valeur de son paramètre a se place à l'endroit voulu sur la courbe de variation du paramètre a de la solution solide de type blende $Ga_2S_3 - ZnS$ en fonction de la composition. Il semble donc bien que le produit obtenu soit du sulfure de gallium pur. Mais les conditions de formation de cette phase restent pour nous mystérieuses. Hahn et Klingler (5) le préparaient à basse température (au-dessous de $500^\circ C$) par action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydroxyde de gallium. Nous l'avons obtenu au cours d'un chauffage à $1200^\circ C$ en tube scellé de sulfure de gallium pur. (Contenait-il, en réalité, une trace de sulfure de zinc qui aurait provoqué la transformation ?).

.../...

Le paramètre a de cette variété est de 5,196 KX (soit 5,206 Å), ce qui correspond à une distance métal-soufre de 2,254 Å, et à un rayon covalent tétraédrique de 1,214 Å.

Cette valeur convient mieux dans les solutions solides que celle observée dans Ga_2S_3 .

2) Les valeurs ci-dessus ont été calculées à l'aide d'une valeur vraisemblable mais arbitraire du rayon covalent de l'oxygène. Leur précision en valeur absolue dépend essentiellement de cette dernière valeur, et est de l'ordre du centième d'angström. Par contre, l'erreur sur ces rayons ainsi calculés, relativement les uns aux autres, est beaucoup plus faible, et justifie l'indication des millièmes d'angströms.

3) Nous n'avons pas pu calculer le rayon covalent tétraédrique du magnésium dans le sulfure de magnésium, puisque ce dernier n'existe que dans le type structural du chlorure de sodium. Nous employons ici une valeur déduite du rayon covalent du manganèse, en admettant que les rayons covalents du magnésium et du manganèse sont de même rapport que leurs rayons ioniques calculés dans les sulfures MgS et MnS cubiques du type NaCl avec pour rayon ionique du soufre 1,824 Å (ou 1,820 KX).

On trouve :

$$\text{MgS} : a = 5,201 \text{ Å} \text{ d'où } R_{\text{Mg}}^{2+} = 0,780 \text{ Å}$$

$$\text{MnS} : a = 5,230 \text{ Å} \text{ d'où } R_{\text{Mn}}^{2+} = 0,795 \text{ Å}$$

$$\text{donc pour le rayon covalent } R_{\text{Mg}} = 1,391 \text{ X } \frac{0,780}{0,795} = 1,365 \text{ Å}$$

Les valeurs ainsi obtenues pour les éléments étudiés dans notre travail se rangent dans l'ordre suivant :

Ga	Zn	Mg	Mn	Cd
1,214 Å	1,306 Å	1,365 Å	1,391 Å	1,490 Å

On peut immédiatement en déduire que la formation des solutions solides sera possible dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$ sera moins probable pour les systèmes formés entre Ga_2S_3 et MgS ou MnS ou CdS .

.../...

4) Les points de fusion des sulfures purs étudiés sont les suivants :

Ga_2S_3	:	970°C (3)
ZnS	:	1850°C (23)
CdS	:	1750°C (23)
MgS	:	supérieur à 2000°C
MnS	:	1600°C $\pm$ 10°C (24)
CaS	:	supérieur à 2000°C

Les sulfures ZnS et CdS sont très volatils; la tension de vapeur du premier atteint 1 atmosphère vers 1600°C de sorte que les points de fusion ont dû être mesurés sous environ 100 atmosphères d'hydrogène.

Nous avons vu d'autre part que Ga_2S_3 est facilement dissociable. Il en résulte que l'étude thermique ne peut être faite qu'en tube scellé.

Dans une première étude nous avons choisi de préparer les échantillons à la température de 1200°C, température à laquelle les réactions sont rapides et faciles à conduire. Dans les régions des diagrammes comprises entre les composés MGa_2S_4 et les sulfures MS , nous nous trouvions alors certainement en milieu solide. Les produits obtenus dans ces conditions ont un aspect fritté. Dans les régions comprises entre Ga_2S_3 et les sulfures MGa_2S_4 nous nous trouvions probablement au-dessus de la courbe de fusion pour les compositions proches de Ga_2S_3 . Les produits obtenus avaient alors un aspect fondu. Nous avons vérifié que des essais faits à plus basse température ne conduisent pas à des résultats cristallographiques différents.

Tableau V

Rayons covalents tétraédriques

Métal	Distance métal - ₀ soufre r (Å)	Rayon tétraédrique R (Å)	Composés ayant servi au calcul
Zn	2,345	1,306	ZnS blende
	2,346	1,306	ZnS wurtzite
Cd	2,530	1,490	CdS wurtzite
Mn	2,432	1,392	Mns rose wurtzite
Mg	2,430	1,365	déduite par calcul à partir du rayon du manganèse
Al	2,262	1,222	Al ₂ S ₃ α - hexagonal
	2,193	1,153	Al ₂ S ₃ β - wurtzite
Ga	2,270	1,230	Ga ₂ S ₃ α - hexagonal
	2,254	1,214	Ga ₂ S ₃ β - blende

- CHAPITRE V -

SYSTEME Ga_2S_3 - ZnS

-:-

Nous avons précédemment décrit, page 7, le composé ZnGa_2S_4 , d'après les travaux de Hahn et ses collaborateurs (11). Aucune étude n'a été effectuée jusqu'ici concernant l'ensemble du système Ga_2S_3 - ZnS .

I - Composé ZnGa_2S_4 .

Nous avons préparé ce composé par union du sulfure de zinc et du sulfure de gallium en proportions équimoléculaires. L'analyse a donné :

	obtenu	théorie
Soufre	38,43 %	38,51 %
Gallium	40,55 %	41,86 %
Zinc	19,25 %	19,63 %

Le diagramme de rayons X est décrit dans le tableau VI. Il admet pour paramètres :

$$a = 5,279 \text{ KX} \quad c = 10,43 \text{ KX} \quad c/a = 1,976$$

soit en angströms :

$$a = 5,290 \text{ \AA} \quad c = 10,45 \text{ \AA}$$

La densité calculée en plaçant 2 molécules par maille est de 3,782 g/ml. Nous avons mesuré $d_4^0 = 3,21$.

.../...

Tableau VI



Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
f	22,5	5,2389	002
m	24,9	4,7379	101
f	31,7	3,7317	110
F	39,2	3,0292	112
f	40,7	2,9201	103
m	50,8	2,3550	210-202-104
m	52,0	2,3028	211
f	56,2	2,1377	114
mf	61,8	1,9533	213
FF	65,2	1,8572	204
F	77,2	1,5880	116-312
f	88,1	1,4100	322-314-216
f	95,1	1,3185	400
f	96,0	1,3078	315-207-008
m	105,7	1,2050	316-413
f	121,7	1,0752	424
f	122,7	1,0684	335-209-228

Ce composé a été préparé à diverses températures, à 800, 1200 et 1350°C. Le diagramme de rayons X ne subit aucune modification, et les paramètres restent sensiblement constants. Il ne présente donc pas de polymorphisme dans cet intervalle de température.

De plus, ce composé ne semble pas donner de solutions solides par addition d'un excès de l'un ou l'autre des sulfures constituants. Nous avons en effet préparé des mélanges possédant des compositions situées de part et d'autre de $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{ZnS}$ pour les deux températures de 800°C et 1200°C, et nous n'avons pu déceler des variations significatives des paramètres.

On doit noter que le calcul des paramètres de ce corps ne peut être effectué qu'avec une assez mauvaise précision. En effet le diagramme de poudre est compliqué, et seules les raies centrales du cliché peuvent être affectées d'un indice hkl à l'aide des abaques de Hull. On sait d'autre part qu'une erreur de 1/10ème de mm sur la distance 2 l entre deux raies symétriques du diagramme entraîne une erreur sur la distance interréticulaire d bien plus grande pour les raies centrales que pour les raies éloignées. Par exemple, pour

$$2 l = 50 \text{ mm} , \frac{\Delta d}{d} = 19,2 \cdot 10^{-4}$$

tandis que pour

$$2 l = 150 \text{ mm} , \frac{\Delta d}{d} = 4,7 \cdot 10^{-4}$$

De plus, pour les compositions $2 \text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{ZnS}$ et $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 2 \text{ZnS}$, la présence des raies des autres phases (Ga_2S_3 ou ZnGa_2S_4) gêne la détermination précise de la position de nombreuses raies de ZnGa_2S_4 .

II - Solution solide à teneur élevée en gallium.

Nous avons indiqué précédemment que l'on pouvait s'attendre à ce que le sulfure de gallium Ga_2S_3 , qui possède dans certaines conditions des formes désordonnées du type blende ou du type wurtzite, puisse donner des solutions solides par addition de sulfures tétraédriques de formule générale MS.

.../...

Nous en trouverons ici un exemple.

a) Mise en évidence de la solution solide.

Trois séries de préparations ont été réalisées aux températures de 800°, 1000° et 1200°C, pour les quatre compositions 15 Ga₂S₃.ZnS - 6 Ga₂S₃.ZnS - 3 Ga₂S₃.ZnS et 2 Ga₂S₃.ZnS.

Les résultats de l'étude des diagrammes de rayons X sont donnés dans le tableau VII. On observe la formation d'une phase blende exempte d'autres phases dans un grand domaine de composition. De plus le paramètre a de la phase blende varie de façon continue en fonction de la composition. Ceci établit l'existence d'un domaine d'homogénéité de type blende.

A une même température, la variation du paramètre en fonction de la composition est sensiblement linéaire (figure 6.). Nous étudierons plus loin cette variation.

Pour une même composition, le paramètre ne semble pas varier de façon appréciable quand la température change, aux erreurs de mesure près.

b) Etendue de la solution solide en fonction de la composition.

Il n'est pas possible de donner, sur la base de l'examen cristallographique, des limites précises à ce domaine d'homogénéité, car les raies des phases qui sont situées de part et d'autre (Ga₂S₃ et ZnGa₂S₄) interfèrent avec les raies de la phase blende. Pour définir ces limites il serait nécessaire de recourir à d'autres méthodes, telles, par exemple la détermination de la conductibilité électrique en fonction de la composition.

Du côté du sulfure de gallium, il semble certain que la solution solide ne peut partir du composé Ga₂S₃ lui même, puisque celui-ci possède normalement une autre structure, du type C. Nous pensons que c'est l'addition de sulfure ZnS qui provoque la formation de cette phase à structure désordonnée. A 1200°C il ne nous a pas été possible de trouver une composition correspondant au commencement du domaine d'homogénéité. A 800 et à 1000°C, nous obtenons des mélanges de phases pour la composition A = 0,032, et pour la composition A = 0,083 une phase blende pure. Il s'ensuit qu'à ces températures le domaine d'homogénéité commence entre ces deux compositions.

.../...

Tableau VII

Etude cristallographique du domaine riche
en sulfure de gallium.

15 Ga_2S_3 ZnS	6 Ga_2S_3 ZnS	5 Ga_2S_3 ZnS	3 Ga_2S_3 ZnS	2 Ga_2S_3 ZnS	Formule brute
0,032	0,083	0,091	0,143	0,200	Composition (en atomes)
blende 5,200	blende 5,208	---	blende 5,215	ZnGa_2S_4 + blende	1200°
Ga_2S_3 α + blende	blende 5,206	---	blende 5,212	---	1000°
Ga_2S_3 α + blende	blende 5,205	---	blende 5,214	ZnGa_2S_4 + blende	800°
---	---	blende 5,207 + traces α	---	---	700°
---	---	Ga_2S_3 α	---	---	600°

On indique la nature des phases observées sur les diagrammes, et la valeur du paramètre a de la phase blende (en unités KX).

.../...

Du côté de ZnGa_2S_4 , la fin du domaine d'homogénéité est comprise, d'après le tableau VII, entre les compositions $A = 0,143$ et $A = 0,200$. Dans les clichés de rayons X des produits ayant cette dernière composition, la proportion de ZnGa_2S_4 est beaucoup moins importante à 1200° qu'à 800° . Par conséquent, le domaine s'élargit quand la température croît.

c) Etendue de la solution solide en fonction de la température.

La phase blende ne s'observe plus dans la préparation effectuée à 600°C (tableau VII). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce fait :

- la phase blende n'est pas stable à la température de 600°C .

- la phase blende est stable à 600°C mais la réaction entre les sulfures Ga_2S_3 et ZnS est très lente et ne peut conduire, même après 10 jours de chauffe à une proportion appréciable de la phase blende. On ne voit sur le diagramme que le sulfure Ga_2S_3 et de la matière première, de beaucoup le plus abondant.

Par contre la phase blende s'observe dans les préparations faites à 700°C . De plus, quelques raies de Ga_2S_3 sont visibles sur le diagramme. Elles peuvent s'expliquer, si l'on admet que la phase blende est instable à basse température, par une trempe trop lente à la fin de la chauffe. Dans ces conditions la décomposition partielle de la phase blende avec régénération des sulfures constituants pourrait alors se produire au cours du refroidissement.

d) Mécanisme de formation de la phase blende.

Les clichés/des produits/préparés à la température de 1000°C ont, à plusieurs reprises, montré la superposition des diagrammes de type wurtzite et de type blende. Les raies de type wurtzite ont toujours une très faible intensité par rapport à celles de type blende.

Pour comprendre ce phénomène, nous avons fait l'expérience suivante. Un mélange de sulfures correspondant à la composition $3 \text{ Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{ZnS}$ a été réparti entre deux tubes scellés. L'un des

.../...

tubes a été chauffé 24 heures à 1000°C, l'autre 168 heures à la même température. Le premier produit a donné un diagramme du type wurtzite de faible intensité associé à celui de type blende de forte intensité. Le second produit n'a donné que le diagramme du type blende.

Les paramètres des phases blende de ces deux clichés sont les mêmes aux erreurs de lecture près :

$$a = 5,213 \text{ KX} \quad \text{et} \quad a = 5,211 \text{ KX}.$$

Les paramètres de la phase wurtzite lus dans le premier cliché sont :

$$a = 3,687 \text{ KX} \quad c = 6,021 \text{ KX}.$$

Pour comparer les valeurs des paramètres de ces deux phases, nous avons calculé la distance métal-soufre à l'aide des relations données plus haut :

$$\text{blende } r = 2,257 \text{ KX} \quad \text{wurtzite } r = 2,258 \text{ KX}.$$

L'identité de ces deux distances prouve que les deux phases de type blende et de type wurtzite sont des solutions solides correspondant à la même composition. Ainsi la phase de type wurtzite apparaît dans les premiers temps de la préparation, puis disparaît par un chauffage prolongé : c'est une phase instable. La phase blende prend progressivement naissance dans la solution solide probablement à partir de la forme wurtzite et constitue la forme stable. Nous assistons ici à un lent changement de phase dont la cinétique pourrait être facilement étudiée.

Signalons que l'apparition probable d'une forme instable est un phénomène très général. Ostwald (22) à la suite des premières remarques de Gay-Lussac, avait d'ailleurs énoncé cette observation sous la forme d'une loi. On sait maintenant qu'une telle généralisation n'est pas justifiée et qu'il s'agit seulement d'une règle admettant des exceptions.

.../...

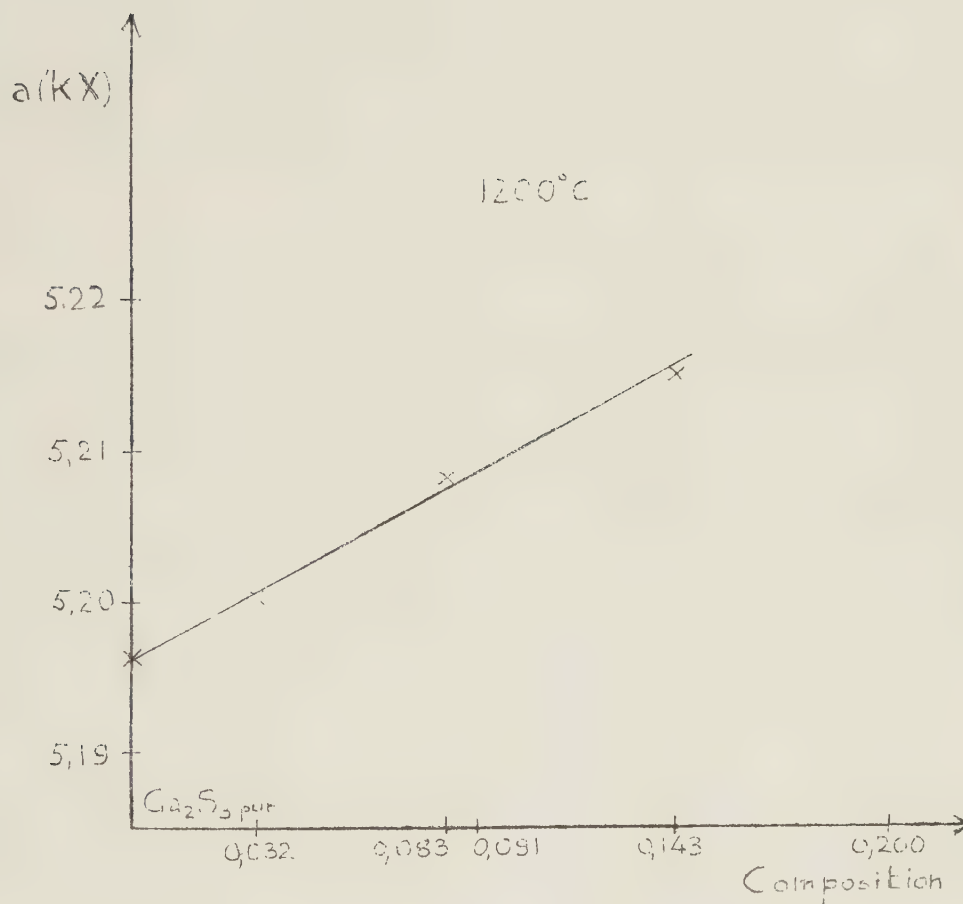


Figure 8. - Système Ga_2S_3 - ZnS -

Variation du paramètre $\underline{a}$ de la solution solide type blende en fonction de la composition (exprimé en atomes de Zn %), à la température de $1200^\circ C$.

III - Solution solide à teneur élevée en zinc.

Dans la région du diagramme d'équilibre correspondant à des compositions riches en sulfure de zinc, nous trouvons également une solution solide tétraédrique d'assez grande étendue. Mais le phénomène est compliqué ici par l'existence de deux variétés énantiotropes du sulfure de zinc : la blende, stable à basse température, et la wurtzite, stable à haute température, avec un point de transformation réversible situé à 1020°C (Allen et Crenshaw (26)). On peut donc s'attendre à observer des solutions solides appartenant à ces deux types cristallins.

a) - Mise en évidence des solutions solides.-

Le tableau IX reproduit nos observations cristallographiques. On observe, pour de nombreux mélanges, et surtout à température élevée, des diagrammes du type wurtzite, dans lesquels les paramètres varient en fonction de la composition. A basse température, et en particulier à 800°C, on observe au contraire des diagrammes du type blende, dans lesquels le paramètre de la maille cubique varie avec la composition. Nous avons ainsi deux domaines de solutions solides. L'un, du type wurtzite, est stable à haute température, mais s'étend jusque vers 850°C, bien au-dessous de la température de transformation du sulfure de zinc pur. L'autre de type blende correspond à la forme de basse température de ZnS.

b) Solution solide du type wurtzite.-

A 1200°C, cette solution solide part du sulfure de zinc pur (composition atomique $A = 1$). Pour déterminer son étendue, nous avons construit le graphique de la figure 10 en portant en abscisses les compositions atomiques et en ordonnées les valeurs des paramètres correspondants. Tant que la solution solide existe les paramètres varient de façon sensiblement linéaire en fonction de la composition. Les compositions extérieures à celles de la solution solide sont constituées de deux phases. L'une est le composé défini ZnGa_2S_4 et l'autre correspond à l'extrémité du domaine de la solution solide : pour toutes ces compositions, le paramètre de la solution solide est constant et leurs points représentatifs se trouvent sur une parallèle à l'axe des abscisses. Pour évaluer la composition limite de la solution solide, il suffit de déterminer l'abscisse du point de rencontre des deux droites correspondant à ces deux séries de produits. On a trouvé $A = 0,62$ soit environ $\text{Ga}_2\text{S}_3.3,26 \text{ ZnS}$.

.../...

COMPOSITION	1/4 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,412	2 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,500	2,4 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,545	3 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,600	4,26 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,681	6 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,750	9 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,818	15 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,882	30 ZnS Ga ₂ S ₃ 0,937	Zn S 1
1200°	ZnGa ₂ S ₄ + traces W	W + ZnGa ₂ S ₄	W a=3,755	W a=3,754	W a=3,758	W a=3,777	W a=3,785	W a=3,801	W a=3,809	W a=3,821
1000°		W a=3,754 + ZnGa ₂ S ₄		W a=3,751	W a=3,774			W a=3,798	W a=3,807	B a=5,403
900°				W a=3,747		W a=3,767	W a=3,785	W a=3,796	B intense a=5,387 W a=3,807	B a=5,402
850°				W a=3,749			W intense a=3,783 + B	B a=5,370 W a=3,783	B+? a=5,392	
800°		ZnGa ₂ S ₄ a=5,327 + B traces		B+? a=5,323		B+? a=5,344		B+? a=5,377		
750°						W a=3,770 + B traces W a=3,774 + B traces				

Tableau IX - Etude cristallographique de la région riche en zinc du système Ga₂S₃-ZnS

Paramètre a en unités KX B = Blende W = Wurtzite

On ne donne ici que le paramètre a de la phase wurtzite.

Nous verrons que dans tous les cas $\frac{c}{a} = 1,633$ environ.

A 1000° C la solution solide de type wurtzite ne peut partir de la composition $A = 1$, puisqu'à cette température le sulfure de zinc pur possède le type structural de la blende. Mais on observe déjà la phase wurtzite pour la composition $A = 0,94$ (soit $30 \text{ ZnS.Ga}_2\text{S}_3$) mais il ne nous est pas possible de préciser davantage la position de la limite du domaine vers ZnS.

Vers Ga_2S_3 , la courbe de la figure 10 indique une limite située à la composition $A = 0,645$ (soit $\text{Ga}_2\text{S}_3.5,63 \text{ ZnS}$).

A 900°C on observe encore un domaine d'homogénéité du type wurtzite, mais son étendue est plus limitée du côté de ZnS.

Pour la composition $A = 0,937$, le cliché de rayons X présente les diagrammes des deux phases blende et wurtzite. Mais les paramètres de ces deux phases sont difficiles à évaluer avec précision car de nombreuses raies de leurs diagrammes sont confondues. Les paramètres indiqués dans le tableau IX conduisent à la même distance interatomique $M - S = 2,333 \text{ KX}$ soit $2,338 \text{ Å}$.

Le même phénomène est observé à 850°C pour la composition $15 \text{ ZnS.Ga}_2\text{S}_3$.

c) Solution solide du type blende.-

A 800°C, la solution solide est du type blende. La variation des paramètres, donnée figure 11, établit que la limite de la solution solide se trouve à la composition atomique $A = 0,65$ soit $\text{Ga}_2\text{S}_3.7 \text{ ZnS}$.

Les diagrammes des produits obtenus par un chauffage de deux à trois jours présentent toujours de faibles raies supplémentaires qui semblent être celles de la wurtzite. Les résultats sont les mêmes que l'on utilise comme matière première le sulfure de zinc soit sous la forme wurtzite soit sous la forme blende.

.../...

Nous avons pensé que nous avions, comme dans la solution solide de type blende étudiée plus haut, un mélange de deux phases dont l'une serait instable et devrait disparaître par chauffage prolongé. En réalité des chauffes de 10 jours à 750°C ou à 800°C n'ont amené aucune modification dans les intensités relatives des raies des diagrammes.

Ce résultat conduit à considérer que les raies supplémentaires observées dans les diagrammes du type blende sont des raies de surstructures. Mais, puisque d'une part une surstructure ne correspond qu'à une composition bien définie et que d'autre part nous observons une variation du paramètre en fonction de la composition il est nécessaire d'admettre l'existence de plusieurs composés distincts de formules voisines, correspondant chacun à une surstructure caractéristique.

Ceci ne pourrait être démontré que par une étude cristallographique très approfondie, et très délicate, car chaque surstructure ne peut être caractérisée qu'à l'aide des raies "de surstructure", d'intensité toujours faible.

.../...

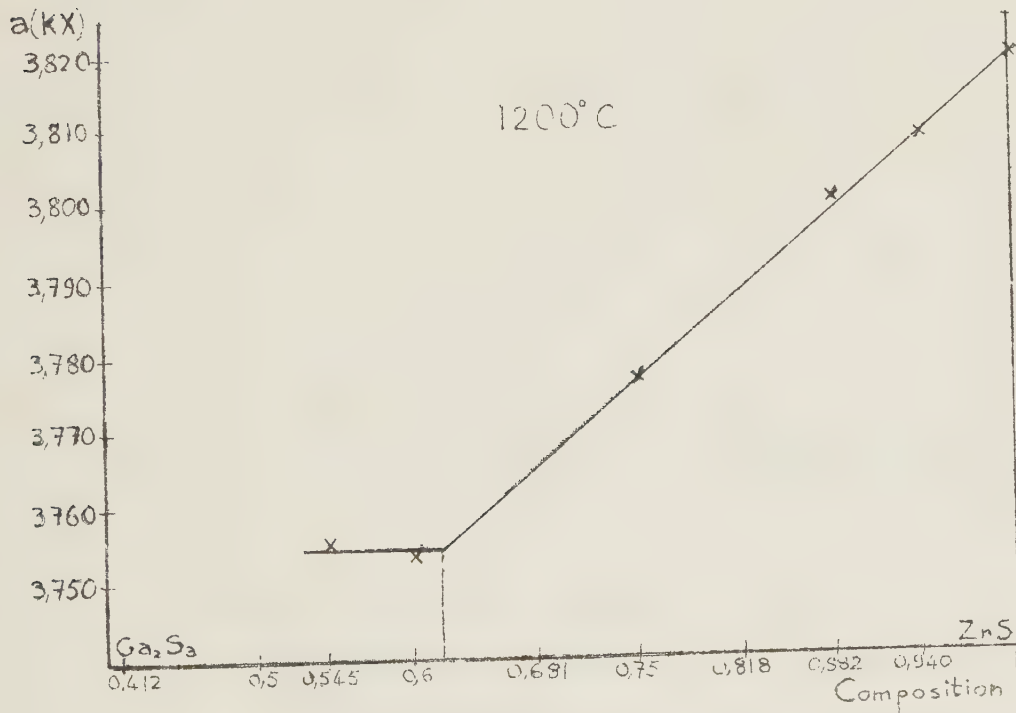
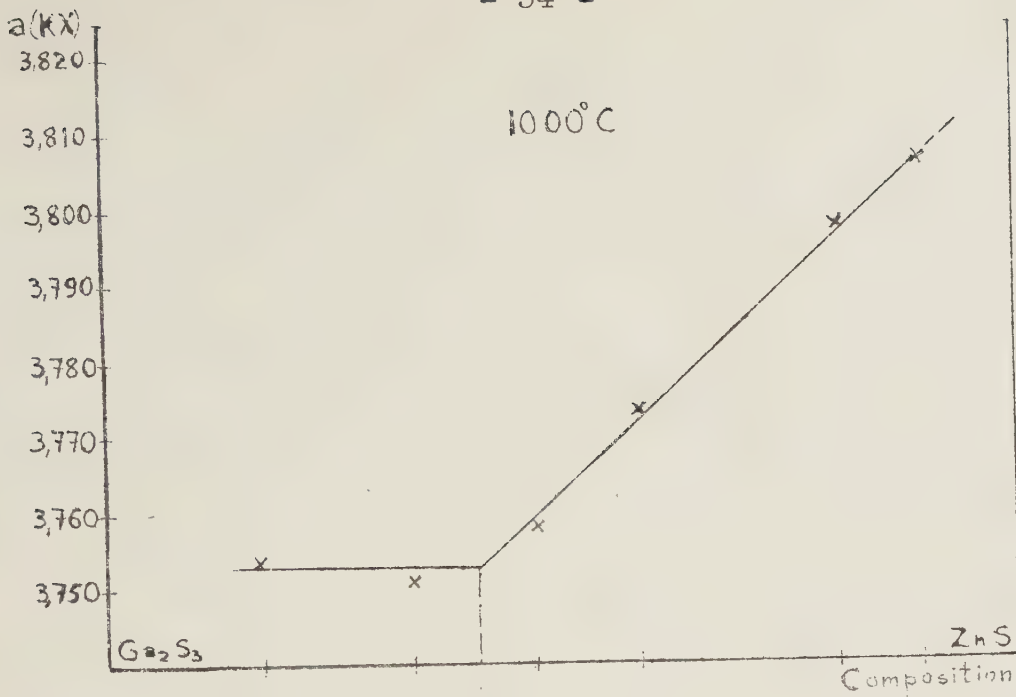


Figure 10 - Système Ga_2S_3 - ZnS -

Variation du paramètre a de la solution solide type wurtzite en fonction de la composition.
(exprimée en atomes de Zn pour cent atomes métalliques)

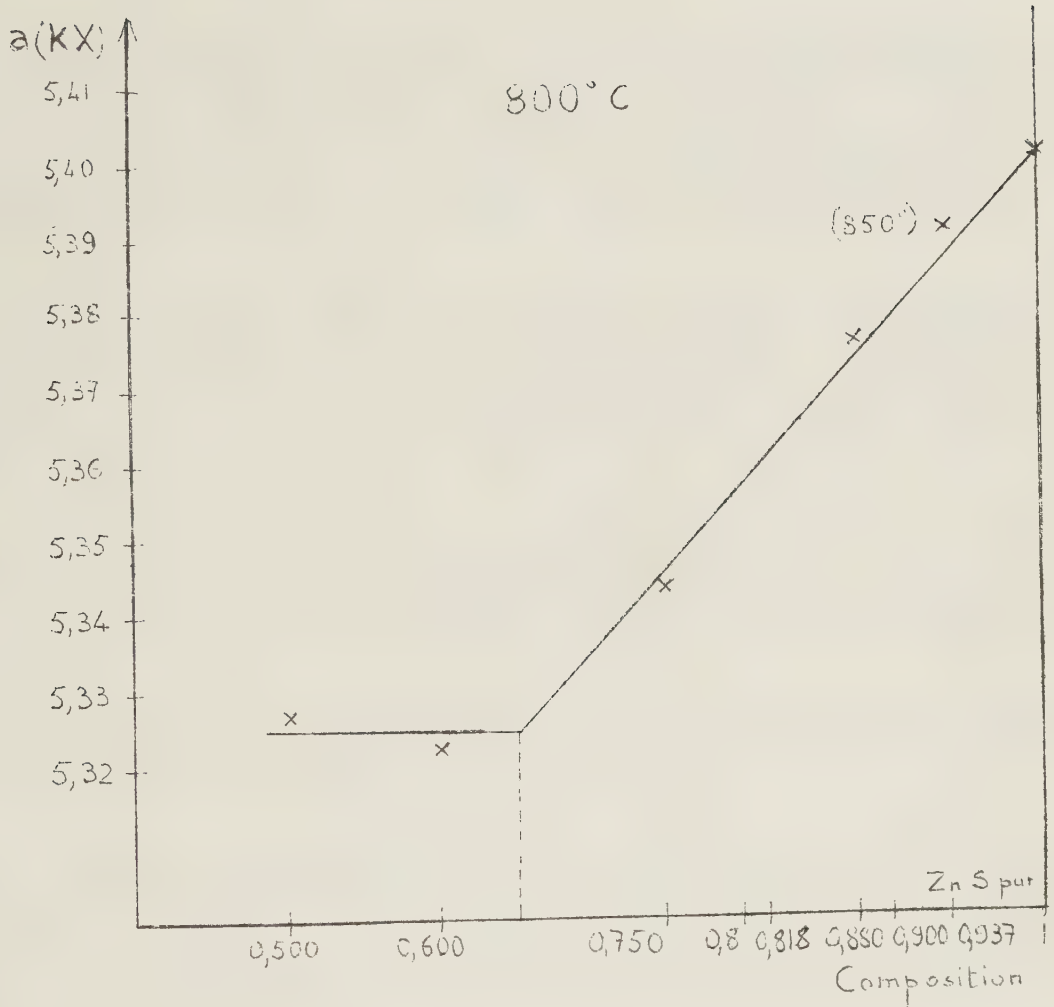


Figure 11 - Système Ga_2S_3 - ZnS -

Variation du paramètre a de la solution solide type blende en fonction de la composition (exprimée en atomes de Zn pour cent atomes métalliques).

IV - Diagramme d'équilibre.-

Le diagramme d'équilibre proposé est reproduit figure 12. Nous y avons indiqué les préparations étudiées et leurs caractères cristallographiques (W = phase wurtzite, B = phase blende, $\alpha = \text{Ga}_2\text{S}_3\alpha$). Au centre du diagramme (pour la composition atomique $A = 0,333$) se trouve le composé défini ZnGa_2S_4 , quadratique et stable à toutes les températures étudiées.

Sur la partie gauche se trouve le domaine d'homogénéité de type blende. La limite inférieure s'étend jusque vers 700°C . La limite du côté de Ga_2S_3 n'est pas définie et est figurée en pointillé. Du côté de ZnGa_2S_4 la position de la limite du domaine est mieux connue, bien qu'estimée de façon qualitative sur les diagrammes de rayons X (voir tableau VII).

Sur la partie droite du diagramme se trouve un grand domaine d'homogénéité de type wurtzite, partant du sulfure de zinc pour toutes les températures supérieures à 1020°C , et descendant un peu au-dessous de 850°C pour des compositions comprises entre $A = 0,6$ et $A = 0,75$.

La branche gauche du domaine est déterminée avec précision à l'aide des points obtenus par le calcul des variations des paramètres, d'après la figure 10.

La branche droite du domaine part du point $A = 0$ et $T = 1020^\circ\text{C}$, mais sa position est moins bien connue que la précédente. On peut cependant la tracer avec une assez bonne précision à l'aide des résultats cristallographiques du tableau IX qui prouvent que les limites du domaines sont déterminées par les points.

$T = 1000^\circ\text{C}$	$A = 0,937$
--------------------------	-------------

$T = 900^\circ\text{C}$	$A = 0,882$
-------------------------	-------------

$T = 850^\circ\text{C}$	$A = 0,82$
-------------------------	------------

et que l'on sort du domaine en allant à gauche de ces points.

La solution solide du type blende doit exister au voisinage immédiat de ZnS pour les températures inférieures à 1020°C .

.../...

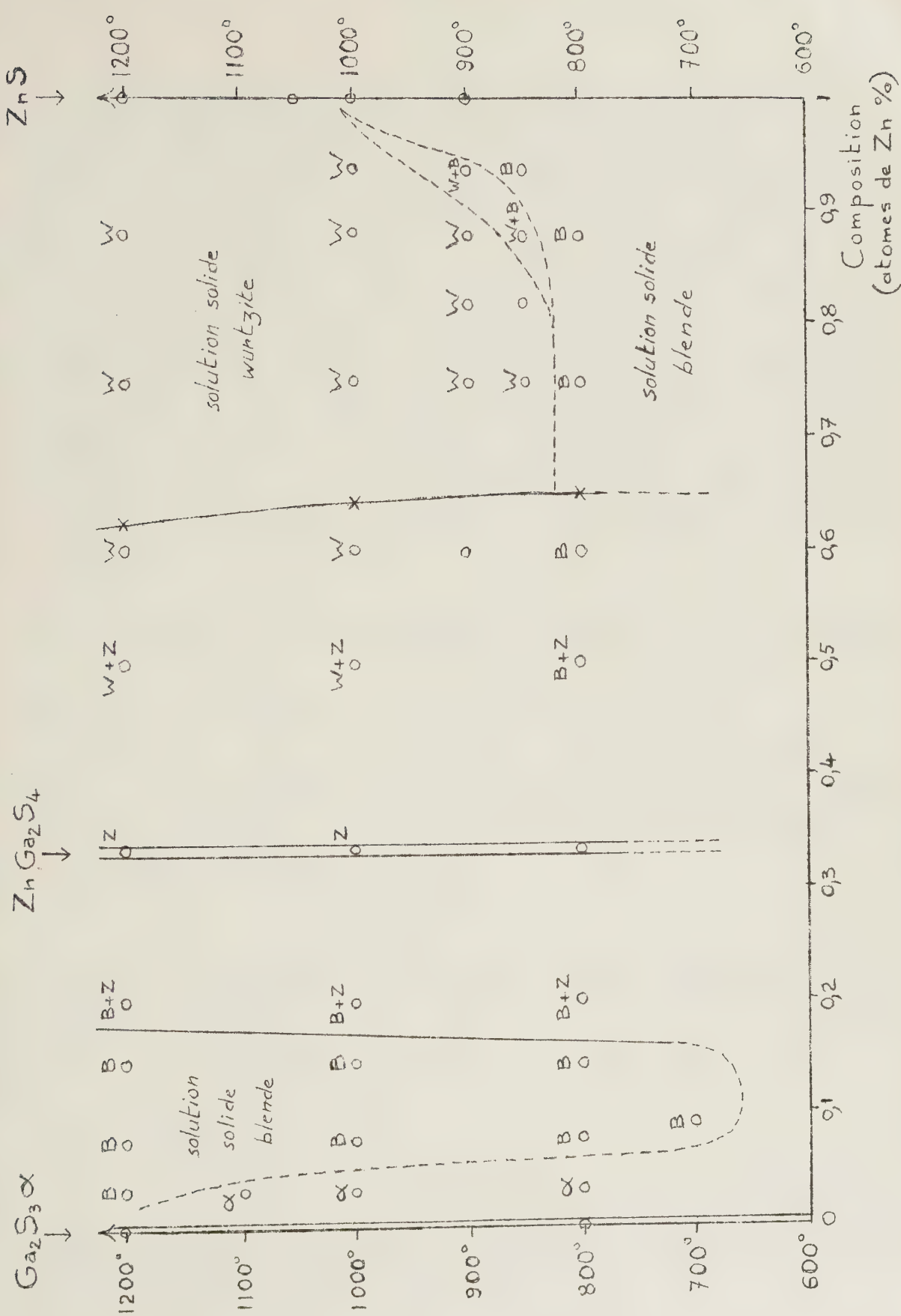


Figure XII. - Système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$: Diagramme d'équilibre.

Elle est vraisemblablement très étroite à 900° et ne devient appréciable qu'à 850°, puisqu'à cette température un point correspondant à la composition $A = 0,937$ est à l'intérieur de ce domaine. Le domaine type blende se développerait brusquement vers 800°, couvrant sensiblement la même étendue que la solution solide wurtzite à température plus élevée, d'après la limite calculée à l'aide de la courbe de la figure 11. La forme précise des limites de ce domaine est purement hypothétique. Il est vraisemblable qu'un domaine biphasé s'étend entre les deux solutions solides blende et wurtzite, comme semblent le prouver certains diagrammes de produits situés aux frontières de ces domaines. Mais les paramètres évalués dans ces diagrammes ne conduisent pas à des résultats cohérents, et nous savons de plus que l'équilibre thermodynamique est incertain à obtenir aux températures peu élevées par suite de la lenteur des transformations. Rappelons enfin que le domaine type blende n'est peut être pas une solution solide continue, mais une suite de combinaisons de formules voisines dont les structures seraient en étroite relation avec celle de la blende.

V - Distances interatomiques dans les solutions solides.-

a) Etude théorique des distances interatomiques.

Soit R_A et R_B les rayons de deux atomes métalliques A et B dans leurs sulfures purs respectifs. Dans la solution solide formée par ces deux sulfures, contenant x atomes A et $(1 - x)$ atome B, le rayon moyen des atomes métalliques est donné par la relation :

$$R = x R_A + (1 - x) R_B$$

Si le rayon R_S du soufre est constant dans toute l'étendue de la solution solide, la précédente relation peut s'écrire :

$$R + R_S = x (R_A + R_S) + (1 - x) (R_B + R_S)$$

que l'on peut écrire :

$$r_m = x (r_A) + (1 - x) r_B$$

relation dans laquelle r_m , r_A et r_B sont les distances métal-soufre respectivement dans la solution solide et dans les sulfures purs formés par le métal A et le métal B.

.../...

On obtient finalement

$$r_m = x (r_A - r_B) + r_B$$

C'est la loi de Végard.

Cette relation montre que la distance métal-soufre dans la solution solide varie linéairement en fonction du nombre d'atomes ajoutés, le coefficient angulaire étant égal à la différence des distances métal-soufre des deux constituants.

b) Etude expérimentale.

Les tableaux XII et XIII reproduisent les valeurs, en angströms, des paramètres observés expérimentalement dans les diverses solutions solides.

Dans le cas de la wurtzite, le paramètre c est obtenu à l'aide de la raie 006 et également à l'aide des distances interréticulaires d_{210} et d_{213} des raies 210 et 213 très nettement visibles sur les diagrammes.

On a en effet

$$c = \frac{3}{\sqrt{\frac{1}{d_{213}^2} - \frac{1}{d_{210}^2}}}$$

On remarque que le rapport c est constant dans toute l'étendue de la solution solide. Dans les tableaux figurent également les distances interatomiques r expérimentales, déduites des paramètres à l'aide des relations de la page 36. L'identité parfaite de ces valeurs, obtenues dans les solutions solides blende et wurtzite pour une même composition, est à souligner. Elle met en évidence la bonne précision de nos déterminations de paramètres cristallins.

c) Discussion des résultats.

La relation de Végard permet de calculer les valeurs des distances interatomiques M - S dans les solutions solides, connaissant celles observées dans les sulfures Ga_2S_3 et ZnS purs. Les valeurs ainsi obtenues figurent dans les tableaux XII et XIII sous l'indication "r calculés", dans la ligne a).

.../...

Tableau XII

Paramètres et distances interatomiques expérimentales et
calculées dans la solution solide blende riche en gallium.

Composition A	0	0,0323	0,0833	0,1429
paramètre $a(\text{\AA})$	5,206	5,210	5,218	5,225
$r(\text{\AA})$ exp.	2,254	2,257	2,260	2,263
a(r calculés : ($r_{\text{Zn}} = 2,345$)	2,254	2,257 (o)	2,261 (+1)	2,267 (+4)
b($r'_{\text{Zn}} = 2,330$)	--	2,256 (-1)	2,260 (o)	2,265 (+2)

Tableau XIII

Paramètres et distances interatomiques expérimentales et observées dans les solutions solides wurtzite (1200°C) et blende (800°C) riches en zinc.

Composition A	1	0,937	0,882	0,750	0,601
$a(\text{\AA})$	3,829	3,817	3,809	3,785	3,768
$c(\text{\AA})$	6,260	6,237	6,227	6,184	6,157
c/a	1,635	1,634	1,635	1,634	1,634
$r(\text{\AA})$ exp.	2,346	2,338	2,334	2,319	2,308
$a(\text{\AA})$	5,416	5,403	5,390	5,355	---
$r(\text{\AA})$ exp.	2,345	2,339	2,334	2,319	---
(r calculé ($r_{Ga} = 2,254$ $\text{\AA}$)	2,345	2,339 (0)	2,334 (0)	2,322 (+3)	2,316 (+8)
r calculé ($r_{Ga} = 2,240$ $\text{\AA}$)	2,345	2,338 (-1)	2,333 (-1)	2,319 (0)	2,312 (+4)

Ces valeurs sont extrêmement voisines des valeurs expérimentales. Les différences entre les deux séries de valeurs sont indiquées entre parenthèse, en millièmes d'angströms. Ces différences croissent progressivement quand la teneur en sulfure "dissout" augmente. Ceci tendrait à prouver que le rayon de l'atome ajouté est en réalité plus petit que celui mesuré dans son sulfure pur. Nous avons essayé d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience en utilisant des rayons corrigés qui figurent dans les lignes b) des "r calculés". Mais la correction ainsi faite n'est pas parfaite.

Finalement, les valeurs des distances interatomiques métal-soufre, r_m , sont les suivantes :

dans le sulfure de zinc pur : $r_{Zn}^0 = 2,345 \text{ \AA}$

dans le sulfure de gallium pur : $r_{Ga}^0 = 2,254 \text{ \AA}$

distances Zn-S dans la solution solide à base de

Ga_2S_3 : $r'_{Zn} = 2,330 \text{ \AA}$

distances Ga-S dans la solution solide à base de

ZnS : $r'_{Ga} = 2,240 \text{ \AA}$

Si au lieu de nous en tenir aux distances interatomiques, nous calculons les rayons tétraédriques, en admettant un rayon de 1,040 Å pour le soufre, nous obtenons :

ZnS : $R_{Zn} = 1,306 \text{ \AA}$

Ga_2S_3 blende : $R_{Ga} = 1,214 \text{ \AA}$

en solution solide dans Ga_2S_3 : $R'_{Zn} = 1,290 \text{ \AA}$

en solution solide dans ZnS : $R'_{Ga} = 1,200 \text{ \AA}$

Un tel désaccord entre la valeur des rayons atomiques des sulfures purs et celle des rayons atomiques dans les solutions solides est fréquemment observé. Rappelons par exemple les observations faites au Laboratoire de Chimie Minérale (25) concernant les solutions solides type chlorure de sodium, obtenues par addition des sulfures Y_2S_3 ou Er_2S_3 ou Dy_2S_3 aux sulfures MgS ou MnS ou CaS . Dans ces différents cas, on assistait à une dilatation du rayon de l'ion ajouté, beaucoup plus importante que la contraction observée ici.

.../...

Ces faits prouvent que la loi de Végard n'est pas exactement suivie, ce qui ne peut étonner étant données les hypothèses qui ont servi à son établissement, en particulier la constance du rayon des particules quelles que soient leurs proportions relatives.

- CHAPITRE VI -

SYSTEMES Ga_2S_3 - MgS , Ga_2S_3 - MnS et Ga_2S_3 - CdS

-:-

Les trois systèmes présentent des caractères communs et nous les étudierons simultanément. On y observe :

- des composés définis MGA_2S_4 , sans domaine d'homogénéité,
- l'absence de solutions solides de sulfure de gallium dans les sulfures MgS , MnS et CdS ,
- des solutions solides du type wurtzite dans les produits à teneur élevée en Ga_2S_3 et d'étendues extrêmement limitées.

Le système Ga_2S_3 - MnS possède quelques caractères particuliers :-un polymorphisme du composé MnGa_2S_4 en fonction de la température,

-un deuxième composé défini, correspondant à la composition 2 Ga_2S_3 - MnS ou MnGa_4S_7 .

L'étude de ce système particulièrement complexe n'a été qu'ébauchée. En effet bien que la description des structures cristallines des composés définis présentât un certain intérêt, du fait de leur analogie avec la structure de la wurtzite, elle dépassait le cadre de nos recherches. De plus, nous avons pour but essentiel l'étude des phases non stoechiométriques.

I - Composés définis.

Le composé CdGa_2S_4 possède un diagramme de rayons X assez voisin de celui de la blende (tableau XIV). Comme ZnGa_2S_4 , il a structure quadratique, dont nous avons mesuré les paramètres :

.../...

Tableau XIV



Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
f	23,0	5,1258	002
m	24,1	4,8936	101
mf	30,1	3,9376	110
f	35,3	3,3569	003
FF	38,1	3,1148	112
mf	41,1	2,8923	103
f	42,9	2,7740	200
f	46,9	2,5439	004
m	49,1	2,4338	202
m	49,5	2,4147	211
m	56,2	2,1377	114
f	60,2	2,0023	213
mF	61,5	1,9622	220
f	63,3	1,9096	105
F	64,6	1,8734	204
f	66,4	1,8255	301
mf	69,3	1,7543	310
FF	73,6	1,6592	312
f	75,4	1,6227	303-106
f	78,1	1,5713	215
F	79,0	1,555	313-116
f	81,0	1,5203	321
m	85,7	1,4450	206
m	88,7	1,4015	107-323
m	89,7	1,3876	400
mf	93,7	1,3356	411
m	98,1	1,2836	403-207
mF	99,6	1,2670	332-008
f	101,0	1,2520	413-217
f	102,1	1,2406	420
m	104,3	1,2185	404-316
mf	105,6	1,2059	422-118

$$\begin{array}{lll} a = 5,548 \text{ KX} & c = 10,16 \text{ KX} & \frac{c}{a} = 1,83 \\ \text{ou } a = 5,559 \text{ \AA} & c = 10,18 \text{ \AA} & \end{array}$$

Hahn et ses collaborateurs ont indiqué (9) :

$$\begin{array}{lll} a = 5,566 & c = 10,06 & \frac{c}{a} = 1,808 \end{array}$$

Les paramètres gardent la même valeur dans les préparations de compositions $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 2 \text{ CdS}$ et $2 \text{ Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$, situées de part et d'autre de CdGa_2S_4 . Il n'y a donc pas de domaine d'homogénéité.

Le composé MgGa_2S_4 , dont l'existence est signalée ici pour la première fois, a un diagramme de rayons X extrêmement compliqué (tableau XV).

Le composé MnGa_2S_4 caractérisé également pour la première fois, a été obtenu sous deux formes cristallines.

A 1200°C , le diagramme de rayons X présente de grandes analogies avec celui de la wurtzite (tableau XVI). Tout se passe comme si les raies de la wurtzite se divisaient en 2 ou 3 raies qui restent voisines. De plus les raies qui dérivent directement de celles de la wurtzite gardent, de façon générale, les intensités caractéristiques de cette structure. Il semble certain que le réseau cristallin de ce composé soit une surstructure de celui de la wurtzite.

Quand le composé MnGa_2S_4 est préparé à 800° ou à 1000°C , le diagramme de rayons X est très différent du précédent. Il nous a semblé qu'il présentait quelques analogies avec le diagramme de la blende.

A 1200°C , on n'observe pas de variations des distances réticulaires des composés MgGa_2S_4 et MnGa_2S_4 pour des compositions situées de part et d'autre de ces derniers. Ils ne forment donc pas de solutions solides.

Le composé MnGa_4S_7 se présente avec un diagramme de rayons X très voisin de celui de la wurtzite, mais plus simple que celui de MnGa_2S_4 . Sa structure est donc certainement une surstructure de celle de la wurtzite.

.../...

Tableau XV

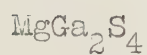


Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d
m	15,3	7,69
F	19,6	6,009
m	23,2	5,082
F	29,9	3,953
f	31,1	3,803
f	32,4	3,652
f	33,6	3,524
f	36,0	3,293
mF	37,0	3,206
m	37,8	3,139
mF	39,2	3,029
f	41,3	2,879
mF	42,9	2,774
m	47,7	2,503
m	48,7	2,453
m	50,0	2,391
mf	54,4	2,205
f	57,2	2,102
mF	59,5	2,025
m	60,5	1,993
mf	64,4	1,879
FF	65,4	1,852
mF	67,6	1,795

Tableau XVI

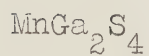


Diagramme de Debye-Scherrer

Intensités	Distances $2\ l$	Distances d	Indices
m	15,3	7,6896	010
m	23,9	4,9343	110
m	24,6	4,7950	011
mf	26,5	4,4543	101
F	30,9	3,8269	020
F	31,3	3,7787	111
m	36,1	3,2839	120
m	36,9	3,2140	200
F	38,6	3,0754	002
m	40,1	2,9627	210
m	40,9	2,9061	121
f	41,9	2,8484	201
f	45,9	2,5977	112
mf	53,5	2,2408	202-122

II - Régions riches en sulfure MS.

Nous avons préparé les mélanges $0 \text{ MS.Ga}_2\text{S}_3$ (composition $A = 0,75$) et nous les avons comparés aux sulfures MS purs chauffés à 1200°C dans les mêmes conditions. Les résultats des lectures des diagrammes de rayons X sont les suivants :

- CdS - hexagonal type wurtzite :

$$\begin{aligned} a &= 4,131 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad a = 4,139 \text{ \AA} \\ c &= 6,709 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad c = 6,722 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,620 \end{aligned}$$

$\text{Ga}_2\text{S}_3.6 \text{ CdS}$ - mélange de CdGa_2S_4 et de CdS -

Les paramètres de cette dernière phase ont pour valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 4,127 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad a = 4,135 \text{ \AA} \\ c &= 6,714 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad c = 6,727 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,627 \end{aligned}$$

Ils sont identiques aux précédents, aux erreurs de lecture près, et établissent l'absence de solution solide dans le sulfure de cadmium par addition de sulfure de gallium.

- MgS - cubique du type NaCl avec :

$$a = 5,189 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad a = 5,199 \text{ \AA}$$

$\text{Ga}_2\text{S}_3.6 \text{ MgS}$ (à 1200°C) - mélange de MgGa_2S_4 et de MgS.

Ce dernier a pour paramètre :

$$a = 5,190 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad a = 5,200 \text{ \AA}$$

Ce résultat est identique au précédent : il n'y a pas de solution solide dans MgS.

- MnS - cubique type NaCl avec :

$$a = 5,219 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad a = 5,230 \text{ \AA}$$

$\text{Ga}_2\text{S}_3.6 \text{ MnS}$ - La phase cubique a pour paramètre :

$$a = 5,213 \text{ KX} \quad \text{ou} \quad a = 5,223 \text{ \AA}$$

Cette valeur est légèrement inférieure à la précédente.

.../...

Il pourrait y avoir ici une solution solide extrêmement réduite. Mais son étendue ne peut être déterminée avec précision car la variation de paramètre est sensiblement égale au double de l'erreur de mesure.

III - Régions riches en sulfure de gallium.

Les premiers essais portant, pour les trois systèmes, sur des produits de composition $6 \text{ Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{MS}$ (composition atomique $A = \frac{1}{13} = 0,0769$) ont donné chaque fois des diagrammes de rayons X du type wurtzite, sans raies étrangères, ayant les mêmes paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 3,721 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c &= 6,078 \text{ \AA} \pm 0,002 \end{aligned} \quad \frac{c}{a} = 1,633$$

L'étude de plusieurs compositions situées de part et d'autre de ce point dans les trois diagrammes (voir les figures 17, 18 et 19) conduit aux observations suivantes :

Les produits de composition très voisine du sulfure de gallium pur conservent le type structural hexagonal de Ga_2S_3 . Les paramètres restent constants, aux erreurs de mesure près, ainsi qu'il ressort du tableau XX. Pour faciliter les comparaisons, nous avons dans chaque cas calculé la distance métal-soufre (colonne r). La moyenne de ces valeurs coïncide avec la valeur que nous avons obtenue pour les paramètres du sulfure de gallium pur, soit

$$a = 6,419 \text{ \AA} \quad c = 18,17 \text{ \AA} \quad r = 2,270 \text{ \AA}$$

Ceci peut s'expliquer en supposant que ces produits correspondent à des domaines biphasés consistant en des mélanges de Ga_2S_3 et d'une autre phase que nous ne voyons pas sur les diagrammes de rayons X, probablement parce que les raies sont confondues avec certaines des raies de Ga_2S_3 . En effet, le diagramme de rayons X de Ga_2S_3 ne diffère de celui de la wurtzite que par la présence de faibles raies supplémentaires. La superposition d'un diagramme type wurtzite et de celui de Ga_2S_3 conduit à l'affaiblissement des raies supplémentaires et rend les raies communes floues.

.../...

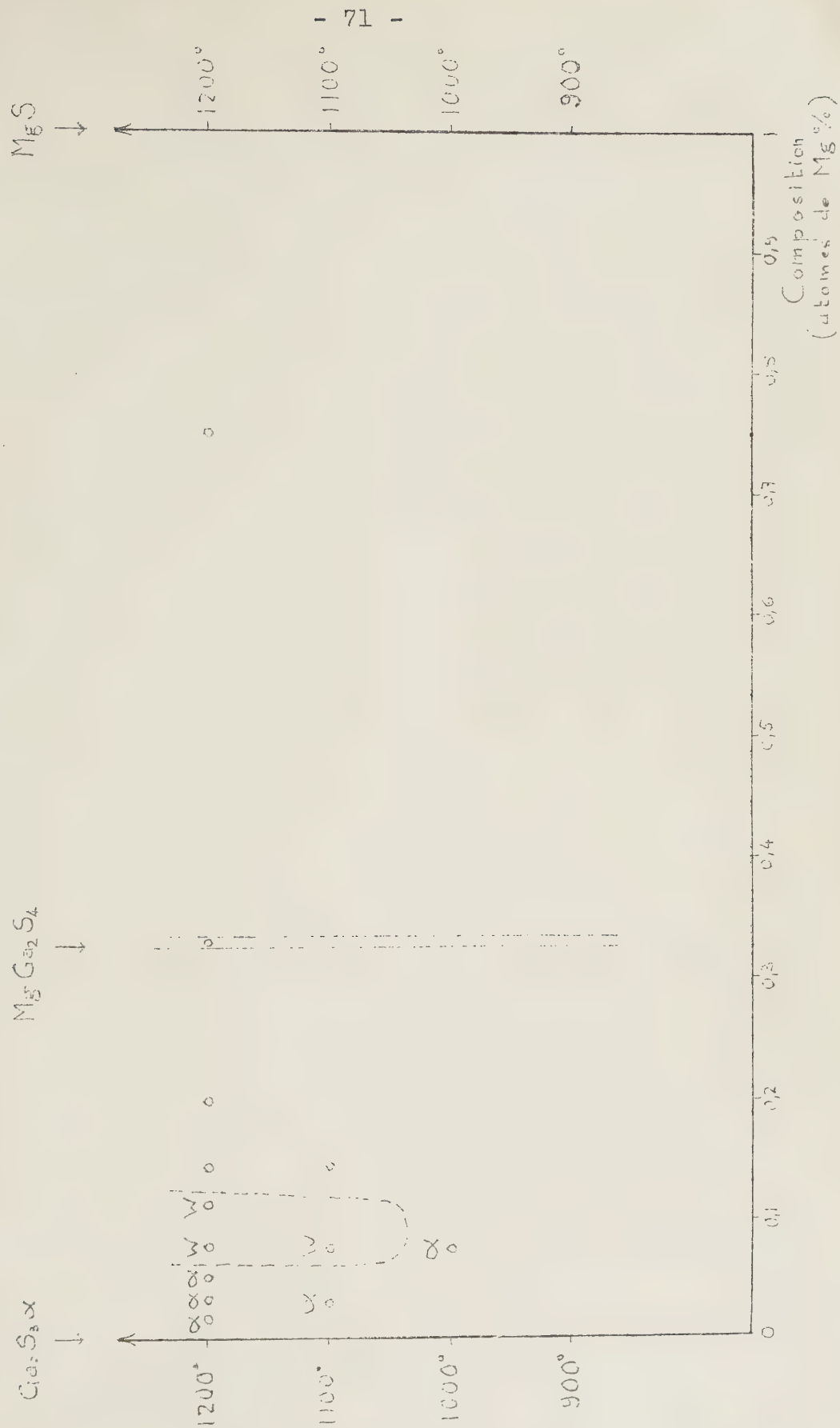


Figure XVII - Système Ga_2S_3 - MgS : Diagramme d'équilibre.

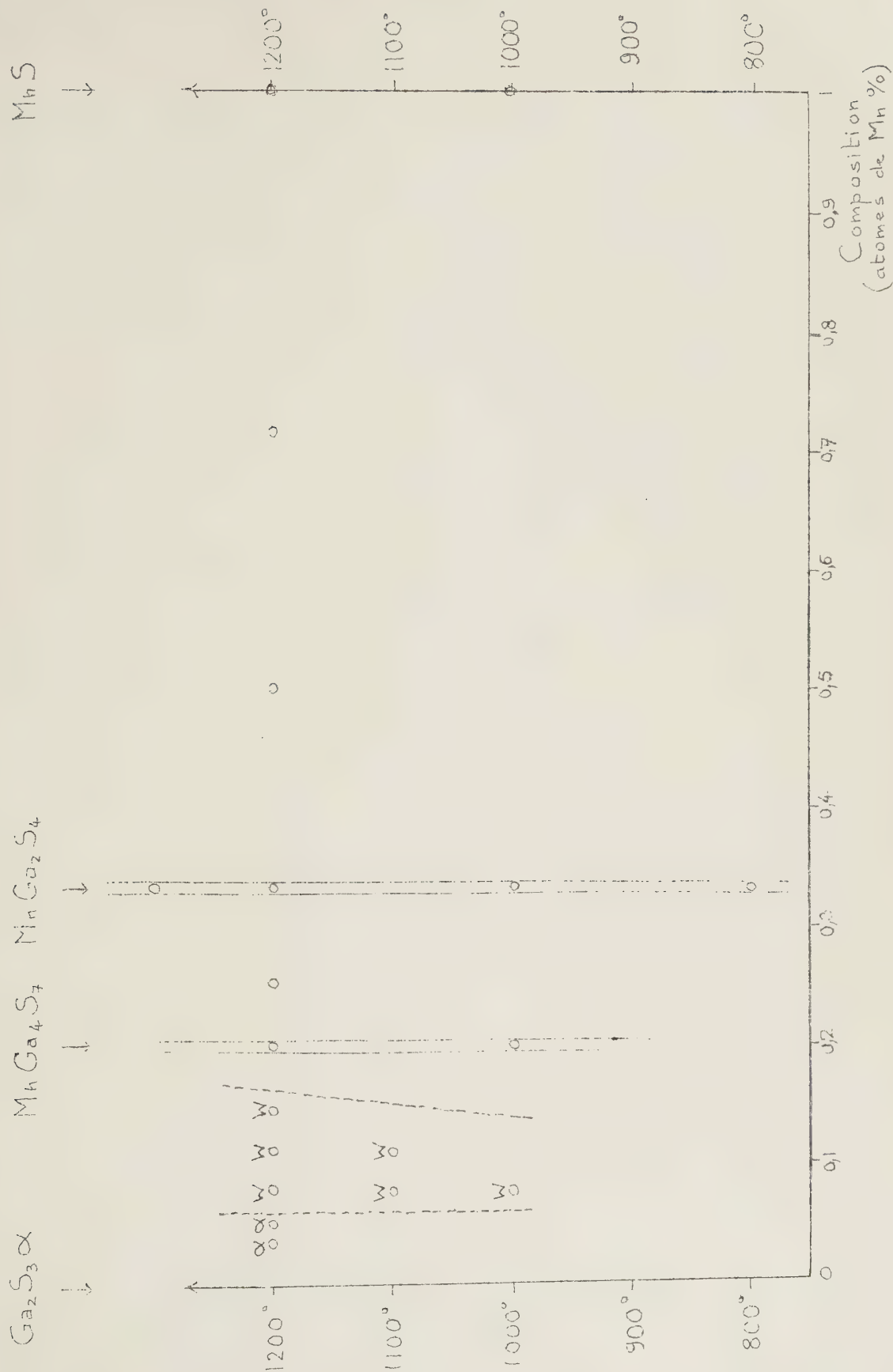


Figure XVIII - Système Ga_2S_3 - MnS : Diagramme d'équilibre.

Figure XIX - Système Ga_2S_3 - CdS = Diagramme d'équilibre.

Tableau XX

Paramètres des produits donnant un diagramme Ga_2S_3 .

Composition	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	r ($\text{\AA}$)
30 Ga_2S_3 . CdS	6,423	18,20	2,272
15 Ga_2S_3 . CdS	6,425	18,21	2,273
30 Ga_2S_3 . MgS	6,414	18,13	2,267
15 Ga_2S_3 . MgS	6,423	18,19	2,272
10 Ga_2S_3 . MgS	6,414	18,16	2,268
15 Ga_2S_3 . MnS	6,419	18,19	2,271
9 Ga_2S_3 . MnS	6,425	18,16	2,271

Pour des teneurs plus élevées en sulfure de zinc, on observe seulement la phase wurtzite. Le tableau XXI reproduit les valeurs des paramètres mesurés, les distances r , métal-soufre, que l'on en déduit ainsi que les distances r_{th} , métal-soufre, calculées en admettant la loi de Végard. Pour ce dernier calcul, on a utilisé les distances métal-soufre dans les sulfures figurant dans le tableau V. Dans le cas du gallium deux valeurs sont possibles :

$r_{Ga} = 2,254$ observé dans la forme désordonnée du type blende,

$r_{Ga} = 2,270$ observé dans la forme hexagonale , très proche du type wurtzite.

Etant donné que nous avons une forme qui est à la fois désordonnée et du type wurtzite, l'une comme l'autre de ces valeurs pourrait à priori convenir. En réalité, ni l'une ni l'autre ne sont en accord avec l'expérience.

Dans le cas du système Ga_2S_3 -CdS, seules les valeurs observées dans les compositions centrales sont assez voisines des valeurs calculées avec la première valeur de r_{Ga} .

Dans le cas des deux autres systèmes, les valeurs observées sont intermédiaires entre les deux séries de valeurs calculées.

Ce désaccord venant après la bonne coïncidence observée dans les autres solutions solides, est difficile à expliquer. Trouve-t-il son origine dans le fait que les sulfures CdS, MnS et MgS possèderaient des liaisons moins typiquement covalentes que ZnS et que la nature moyenne des liaisons évoluerait avec la composition de la solution solide, de sorte que la loi de Végard ne puisse s'appliquer ?

De plus les variations observées en fonction de la composition sont très inférieures à celles prévues par le calcul. Ceci peut s'expliquer en admettant que les solutions solides ont des étendues plus restreintes que ne le laisse prévoir l'examen qualitatif des diagrammes de rayons X. Malheureusement ces étendues sont impossibles à déterminer à l'aide de l'étude des seules variations de paramètres. Celles-ci sont beaucoup trop petites comparativement à l'erreur possible liée à chaque mesure.

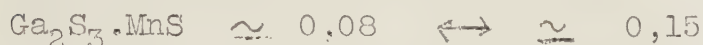
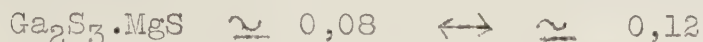
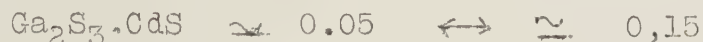
.../...

Tableau XVI

Paramètres des produits ayant la structure wurtzite

Systèmes	Compo- sitions	10 Ga ₂ S ₃ .MS A = 0.048	6 Ga ₂ S ₃ .MS A = 0.077	4 Ga ₂ S ₃ .MS A = 0.111	3 Ga ₂ S ₃ .MS A = 0.143
Ga ₂ S ₃ CdS	a(A)	3,719	3,720	3,720	3,727
	c(A)	6,071	6,078	6,081	6,084
	r(A)	2,277	2,278	2,279	2,282
	r _{th} (A)	2,267	2,275	2,284	2,293
Ga ₂ S ₃ MgS	a(A)		3,721	3,725	mélange
	c(A)	phase	6,077	6,030	phase
	r(A)	Ga ₂ S ₃ α	2,279	2,281	wurtzite
	r _{th} (A)		2,268	2,274	+ MgGa ₂ S ₄
	a(A)		3,720	3,721	3,732
	c(A)	phase	6,074	6,077	6,088
	r(A)	Ga ₂ S ₃ α	2,278	2,279	2,285
	r _{th} (A)		2,268	2,274	2,279

Nous nous en tiendrons donc à l'examen qualitatif des diagrammes pour fixer les limites approchées de chaque solution solide (en pourcentage atomique $\frac{\text{Zn}}{\text{Zn} + \text{Ga}}$) :



L'étude en fonction de la température a été faite pour la seule composition $A = 0,10$, qui appartient à tous les domaines. En voici les résultats :

	$\text{CdS}.\text{Ga}_2\text{S}_3$	$\text{MgS}.\text{Ga}_2\text{S}_3$	$\text{MnS}.\text{Ga}_2\text{S}_3$
1100°	W	α	W
1000°	W	α	W

Ainsi le domaine cesse immédiatement au-dessous de 1200°C dans le système $\text{MgS}.\text{Ga}_2\text{S}_3$.

Ce dernier point confirme la petite étendue de ce domaine en fonction de la composition observée à 1200°C : la solution solide formée dans ce système est donc d'importance très réduite.

Discussion.

1) La comparaison de ces trois systèmes montre que l'étendue des solutions solides suit l'ordre : CdS , MnS , MgS . Cet ordre n'est pas le même que celui des rayons covalents tétraédriques, qui varient en sens opposé :



Il est à rapprocher de la tendance qu'ont ces éléments à former des liaisons tétraédriques, très marquée pour le cadmium dont le sulfure a les types de la blende et de la wurtzite, moins marqué pour le manganèse dont seuls les sulfures roses instables sont tétraédriques, et probablement à peine sensible pour le magnésium dont le sulfure a une structure différente (type NaCl).

.../...

2) L'existence de ces solutions solides d'étendues très limitées et distinctes du sulfure de gallium pur, est assez difficile à expliquer. Bien qu'elles soient centrées sur une composition voisine de $A = 0,10$ soit environ $5 \text{ Ga}_2\text{S}_3.\text{MS}$ ou $\text{MGa}_{10}\text{S}_{16}$, nous ne pensons pas qu'il s'agisse de composés définis. Ceci pour les raisons suivantes :

- les paramètres varient avec la composition,

- il n'est pas possible de déceler sur les clichés des rayons X des raies supplémentaires caractérisant une surstructure. Celle-ci traduirait un ordre lié à la présence d'un rapport défini et constant entre les atomes. Rappelons que nous avons observé une semblable surstructure pour la composition $2 \text{ Ga}_2\text{S}_3.\text{MnS}$.

3) La formation de solutions solides entre le sulfure de gallium et les sulfures MS n'est possible que si les rayons covalents des métaux ne sont pas trop différents. Avec le sulfure de zinc, la différence est de 7 pour cent et permet des solutions solides étendues. Avec les sulfures CdS, MnS et MgS, les différences sont respectivement d'environ 18 pour cent, 13 pour cent et 12 pour cent. Elles sont théoriquement trop grandes pour permettre la formation de solutions solides. Ceci est expérimentalement vérifié du côté des sulfures MS, qui ne donnent pas de solutions solides par addition de Ga_2S_3 .

De l'autre côté des diagrammes, les domaines d'homogénéité extrêmement étroits observés par addition de CdS, MnS et MgS au sulfure de gallium peuvent s'expliquer par la présence de nombreux trous dans le réseau métallique de Ga_2S_3 , qui permet l'introduction d'autres atomes plus facilement que dans les structures compactes de CdS, MnS et MgS.

- CHAPITRE VII -

SYSTEME $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{CaS}$

Parmi les métaux M des sulfures MS précédemment étudiés, le zinc et le cadmium sont les deux premiers termes du sous-groupe IIb de la classification périodique. D'autre part, le magnésium est le premier élément du sous-groupe IIa susceptible de donner un sulfure du type NaCl. Il semblerait intéressant de voir brièvement le comportement du calcium-métal, (qui suit le magnésium dans ce sous-groupe) chef de file des alcalino-terreux.

Dans CaS, les liaisons deviennent principalement ioniques, et le métal ne forme jamais de liaisons tétraédriques. Il était facile de prévoir l'absence de solutions solides en présence de sulfure de gallium. C'est ce que confirment nos mesures :

- CaS pur - (1200°C) $a = 5,697 \text{ \AA}$
- $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 6 \text{ CaS}$ - (1200°C) $a = 5,696 \text{ \AA}$

Il n'y a donc pas de solution solide cubique à faces centrées.

De même on a obtenu :

- Ga_2S_3 pur - (1200°C) $a = 6,419 \text{ \AA}$ $c = 18,09 \text{ \AA}$
- $6 \text{ Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{CaS}$ - (1200°C) $a = 6,421 \text{ \AA}$ $c = 18,11 \text{ \AA}$

Les variations des paramètres sont inférieures aux erreurs de mesure ; ici encore nous n'observons pas de solution solide.

.../...

Lorsque les deux sulfures sont en proportions équimoléculaires, on note la formation d'un composé CaGa_2S_4 dont le diagramme de rayons X est extrêmement compliqué, et différent de ceux précédemment étudiés. Ce même diagramme se retrouve dans chacun des clichés des mélanges étudiés ci-dessus. Il n'existe donc pas d'autre composé défini dans le système $\text{CaS-Ga}_2\text{S}_3$.

En conclusion, il n'existe dans ce système qu'un seul composé défini : CaGa_2S_4 .

- CHAPITRE VIII -

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons étudié dans ce travail les phases à structure tétraédrique formées entre le sulfure de gallium Ga_2S_3 et des sulfures de formule générale MS , soit : ZnS , CdS , MgS et MnS .

Ces recherches ont été conduites uniquement à l'aide des techniques radiocristallographiques. Elles doivent être considérées comme des recherches d'orientation, devant être prolongées par des travaux d'analyse thermique (courbe de fusion et points de transformation des diverses variétés) et par des mesures électriques et magnétiques (ces dernières dans le cas des dérivés du manganèse).

Au commencement de nos recherches, nous avons effectué une étude d'orientation portant sur les systèmes formés par d'autres sulfures (CaS , FeS , Cu_2S , Ag_2S) avec le sulfure de gallium. Les cinq systèmes que nous avons finalement retenus présentaient un ensemble de propriétés justifiant une étude plus approfondie.

1) Existence de combinaisons MGa_2S_4 .

Dans le cas du zinc et du cadmium, les structures de ces composés sont en liaison étroite avec celle de la blende. Elles étaient déjà connues. Dans le cas du manganèse, le composé MnGa_2S_4 possède deux variétés cristallines.

La variété qui est stable aux environs de 1200°C possède un diagramme de rayons X très voisin de celui de la wurtzite et il est très probable que son réseau cristallin soit une surstructure de cette variété du sulfure de zinc.

La variété stable à basse température a une structure plus compliquée.

.../...

Les composés MgGa_2S_4 et CaGa_2S_4 ont des structures inconnues, à symétries peu élevées.

2) Autres composés définis.

Dans le cas du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-MnS}$, un autre composé a été caractérisé de façon certaine : $2 \text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{MnS}$ ou MnGa_4S_7 , qui possède un diagramme de rayons X extrêmement voisin de celui de la wurtzite.

On remarquera ainsi que, parmi les composés définis à structures tétraédriques, le zinc et le cadmium conduisent à des combinaisons structurellement proches de celle de la blende. Quant au manganèse il conduit à des combinaisons proches de celle de la wurtzite. De leur côté le magnésium et le calcium, sont trop électropositifs pour donner des structures tétraédriques.

3) Solutions solides.

Trois types de solutions solides sont théoriquement possibles :

a) - à partir des composés définis précédents.

Nous n'avons eu aucun cas observé de variations de paramètres permettant de conclure à des domaines d'homogénéité.

b) - à partir des sulfures MS.

Seul le sulfure ZnS donne une solution solide par addition de Ga_2S_3 . Les atomes M des sulfures MgS , MnS et CdS ont des diamètres trop importants pour qu'ils admettent des atomes de gallium dans leurs réseaux. Chacune des deux variétés énantiotropes du sulfure de zinc peut donner naissance à une solution solide. Au-dessus du point de transformation (1020°C) la solution solide est entièrement du type wurtzite. A 1200°C , par exemple, elle s'étend entre les compositions $A = 1$ (ZnS pur) et $A = 0,62$ (ou $\text{Ga}_2\text{S}_3, 3,26 \text{ ZnS}$). Au-dessous du point de transformation la solution solide de type blende a une étendue très limitée au voisinage immédiat du sulfure de zinc et la solution solide de type wurtzite n'existe que pour des teneurs plus élevées en Ga_2S_3 . Quand la température décroît,

.../...

la phase wurtzite est de moins en moins stable, et à 800°C, on n'observe qu'une solution solide de type blende entre $A = 1$ (ZnS pur) et $A = 0,65$ (ou $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 3,7 \text{ ZnS}$).

Cependant la limite entre ces deux solutions solides n'a pu être exactement définie. Deux possibilités ont été envisagées : domaine discontinu à 2 phases, ou passage progressif avec équilibre entre les 2 phases. De plus, dans le cas de la solution solide blende, la présence permanente de faibles raies étrangères au diagramme de la blende complique le problème.

c) - du côté du sulfure de gallium.

Bien que des variétés désordonnées du sulfure de gallium aient été décrites, nous n'avons pu observer la formation de solutions solides commençant au sulfure de gallium pur ($A = 0$). Ces solutions solides ne s'observent que pour des teneurs appréciables en sulfure MS, excepté pour ZnS.

Voici à 1200°C les limites que nous proposons pour les domaines d'existence des types blende et wurtzite.

$\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$	≈ 0	$\approx 0,30$	blende
$\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CdS}$	$\approx 0,05$	$\approx 0,15$	} wurtzite
$\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{MgS}$	$\approx 0,08$	$\approx 0,12$	
$\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$	$\approx 0,08$	$\approx 0,15$	

La formation du domaine blende est précédée de celle d'une solution solide wurtzite instable, qui disparaît par chauffage prolongé. On notera que ces solutions solides appartiennent aux deux types cristallins tétraédriques : blende avec ZnS, wurtzite avec les autres. La raison de cette répartition n'est pas connue.

La formation de ces solutions solides a été discutée des points de vue des dimensions atomiques et de la tendance à la formation des structures tétraédriques.

L'application de la loi de Végard permet de comparer les distances interatomiques expérimentales avec celles calculées à partir des distances observées dans les sulfures purs.

.../...

Dans le cas du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$, l'accord est assez bon. Il peut être amélioré en adoptant un rayon plus petit pour celui du métal ajouté en substitution. Nous avons trouvé :

pour la solution solide formée dans Ga_2S_3 $R_{\text{Zn}} = 1,290 \text{ \AA}$
au lieu de $1,306 \text{ \AA}$.

pour la solution solide formée dans ZnS $R_{\text{Ga}} = 1,200 \text{ \AA}$
au lieu de $1,214 \text{ \AA}$.

Dans ces deux cas il y a contraction progressive des rayons atomiques.

Nous noterons pour terminer que la solution solide des sulfures MS dans le sulfure Ga_2S_3 n'est pas possible à partir de la forme $\text{Ga}_2\text{S}_3\alpha$, en admettant que le réseau des ions soufre reste inchangé et que les cations se substituent sur un même réseau. Elle n'est théoriquement possible qu'à partir d'une forme désordonnée de Ga_2S_3 , ce que l'expérience a confirmé.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - A. BURCKEL et G. ORTNER - Monatsh, 56 - p. 363 - 1930
- 2) - W. KLEMM et H.V. VOGEL - Z. anorg. Chem. 219 p. 45 - 1934
- 3) - H. SPANDAU et F. KLANBERG - Z. anorg. Chem. 295 p.300-1958
- 4) - H. HAHN et G. FRANK - Z. anorg. Chem. 278 p. 340 - 1955
- 5) - H. HAHN et W. KLINGLER - Z. anorg. Chem. 259 p. 135 - 1949
- 6) - H. HAHN et G. FRANK - Z. anorg. Chem. 278 p. 333 - 1955
- 7) - GOODYEAR, DUFFIN et STEIGMANN - Acta Cryst. 14 p. 1168-1961
- 8) - B.N. IVANOV-EMIN et Y.I. RABOVIK - J. Gen. Chem. USSR -
17 - p. 1247 - 1947
- 9) - H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A.D. MEYER et G. STÖRGER -
Z. anorg. Chem. 271 p. 153 - 1953
- 10) - H. STRUNZ, B.H. GEIER et E. SEELIGER - Neues Ib. Mineral.
Monatsh, p. 246 - 1959
- 11) - E.F. APPLE - J. Electrochem. Soc. 105 p. 251 - 1958
- 12) - H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A.D. STÖRGER et G. STÖRGER
- 13) - SUCHET - Chimie-Physique des Semi-conducteurs - Dunod -
1961 - Paris.
- 14) - J. RIVET, J. FLAHAUT, L. DOMANGE - à paraître.
- 15) - J. FLAHAUT, L. DOMANGE, Melle M. GUITTARD, J. RIVET - C.R.
- 16) - J. FLAHAUT, Annales de Chimie (12) - 7 - p. 632 - 1952
- 17) - H. HAHN et G. FRANK - Z. anorg. Chem. 269 - p. 227 - 1952
- 18) - E. MOOSER et W.B. PEARSON - J. Electronics - 1 p. 629-1956
- 19) - M. OURMITCHI - Thèse Doctorat en Pharmacie - Paris - 1960
- 20) - Mme M. PATRIE - Thèse Doctorat en Pharmacie - Paris - 1957
- 21) - Melle M. GUITTARD - Thèse Doctorat en Pharmacie-Paris-1957
- 22) - W. OSTWALD - Z. Physik-Chem. 22 - p. 306 - 1897
- 23) - TIEDE et SCHLEEDE - Berichte - 53 - p. 1717 - 1920
- 24) - VOGEL et HOTOP - Arch. Eisenhüttenw. 11 - p. 41 - 1937
- 25) - J. FLAHAUT, L. DOMANGE et Mme M. PATRIE - C.R. 253 -
p. 1454 - 1961
- 26) - ALLEN et CRENSHAW - Am. J. Sci. [4] - 36 p. 441 - 1912
et 38 p. 371 - 1914

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	-	$\text{Ga}_2\text{S}_3 \alpha$ - Diagramme de Debye-Scherrer
Tableau II	-	Ga_2S_3 - "
Tableau III	-	ZnS blende - "
Tableau IV	-	ZnS wurtzite - "
Tableau V	-	Rayons covalents tétraédriques
Tableau VI	-	ZnGa_2S_4 - Diagramme de Debye-Scherrer
Tableau VII	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Paramètres a de la solution solide type blende.
Figure 8	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Variation du paramètre a de la solution solide type blende en fonction de la composition.
Tableau IX	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Etude cristallographique de la région riche en zinc
Figure 10	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Variation du paramètre a de la solution solide type wurtzite, en fonction de la composition.
Figure 11	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Variation du paramètre a de la solution solide type blende, en fonction de la composition.
Tableau XII	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Paramètres et distances interatomiques expérimentales et calculées de la solution solide blende riche en gallium.
Figure 12	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Diagramme d'équilibre.
Tableau XIII	-	Système Ga_2S_3 - ZnS - Paramètres et distances interatomiques expérimentales et observées dans les solutions solides wurtzite (1200°C) et blende (800°C) riches en zinc.
Tableau XIV	-	CdGa_2S_4 . Diagramme de Debye-Scherrer.
Tableau XV	-	MgGa_2S_4 . "
Tableau XVI	-	MnGa_2S_4 . "
Figure 17	-	Système Ga_2S_3 - MgS - Diagramme d'équilibre
Figure 18	-	Système Ga_2S_3 - MnS "
Figure 19	-	Système Ga_2S_3 - CdS - Diagramme de phases
Tableau XX	-	Paramètres des produits donnant un diagramme $\text{Ga}_2\text{S}_3 \alpha$.
Tableau XXI	-	Paramètres des produits ayant la structure wurtzite.

